

SÉRIE A, N° 3088
N° D'ORDRE :
3960

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

COLETTE BROQUET-BORGEL

1^{re} THÈSE. — CONDENSATION DU CHLORAL, DU CHLORACÉTAL DIÉTHYLIQUE ET DE L'AMINOACÉTAL DIÉTHYLIQUE SUR LE NAPHTALÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 mai 1958 devant la Commission d'examen.

MM. PRÉVOST *Président.*

QUELET }
SOUCHAY. } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1958



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 3088

N° D'ORDRE :

3960

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

COLETTE BROQUET-BORGEL

1^{re} THÈSE. — CONDENSATION DU CHLORAL, DU CHLORACÉTAL DIÉTHYLIQUE ET DE L'AMINOACÉTAL DIÉTHYLIQUE SUR LE NAPHTALÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le mai 1938 devant la Commission d'examen.

MM. PRÉVOST *Président.*

QUELET } *Examineurs.*
SOUCHAY..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1938



PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	WIEMANN	T	Chimie organ. structurale.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	DESTOUCHES		Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	M. PRUVOST	T	Géologie.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	HOCART	T	Minéralogie.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
J. BURCARAT	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
PLANTEFOL	T	Botanique.	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
PRÉVOST	T	Chimie organique.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	SCHWARTZ	T	Méthode mathématique de la Physique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
WYART	T	Minéralogie.	MALAVARD	T	Aviation.
TEISSIER	T	Zoologie.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
PIVETEAU	T	Géologie.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	GELOSO		Chimie (S.P.C.N.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
FAVARD	T	Mécanique générale.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
COULOMB	T	Physique du Globe.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	CHADEFAUD		Botanique.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	DESTRIAU		Physique (M.P.C.).
P. DRACH	T	Zoologie.	M ^{lle} LE BRETON		Physiologie générale.
KASTLER	T	Physique.	SALEM		Mathématiques générales.
EPHROSSI	T	Génétique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
GAUTHIER	T	Biologie végétale (P.C.B.).	FRANCON		Physique (M.P.C.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	PIROT	T	Calcul des probabilités.
MAX MORAND	T	Physique.	E. ROCH		Géologie.
SOLEILLET	T	Physique.	SCHATZMANN		Astrophysique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
DANJON	T	Astronomie.	ZAMANSKY	T	Mathém. générales.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	JOLIOT	T	Physique nucléaire et radioactivité.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	LENNUIER		Physique (P.C.B.).
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	RIZET		Génétique.
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).
GALLIEN	T	Embryologie.	SOUCHAY		Chimie (P.C.B.).
EICHGORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	AIGRAIN		Physique (P.C.B.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BRUSSET		Chimie (P.C.B.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	M. LEVY		Physique théorique.
THELLIER	T	Physique du Globe.	LENORMANT	T	Physiologie.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.
GRIVET	T	Radioélectricité.	M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).
PONCIN	T	Mécanique des fluides.	PIAUX		Chimie (P.C.B.).
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.
QUELET	T	Chimie organique.	LEDERER		Chimie biologique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	M ^{me} DUBREIL-JACOBIN		Mathématiques,
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	M ^{me} LELONG - FERRAND		Mathématiques (E.N.S.).
CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	BELLAIR		Géologie (S.P.C.N.).
JUNG	T	Pétrographie.	COTTE	T	Physique (M.P.C.).
			J. DOUBOIS		Chimie.
			LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).
			LE ROLLAND		Mécanique des fluides.
			MICHEL		Chimie (P.C.B.).
			OLMER	T	Chimie énergétique générale.

A MON MARI

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique II de l'Université de Paris, sous la direction de M. le Professeur Quelet.

Je prie M. le Professeur Quelet de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde reconnaissance pour la direction qu'il a donnée à mes recherches et pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné.

Qu'il me soit permis de remercier également, MM. les Professeurs Prévost et Souchay de l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie de mon Jury.

J'adresse aussi mes remerciements au Centre National de la Recherche Scientifique auquel je dois d'avoir pu entreprendre mes recherches, grâce à l'allocation qu'il m'a accordée.

Je remercie M. René Durand, assistant à la Faculté des Sciences, des conseils qu'il m'a donnés durant mes premières années de travail.

Je remercie également M. Dorme, analyste, de l'obligeance et du soin qu'il a apportés à faire mes analyses.

Je ne saurai enfin oublier l'amitié dont mes camarades de laboratoire m'ont entourée. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sympathie.

CONDENSATION DU CHLORAL, DU CHLORACÉTAL ET DE L'AMINOACÉTAL SUR LES NOYAUX NAPHTALÉNIQUES

Par Mme COLETTE BROQUET-BORGEL

INTRODUCTION

Le noyau naphthalénique a fait l'objet de nombreuses études, on a cherché à étendre à la série du naphtalène un grand nombre de réactions faites sur les composés benzéniques.

Nous avons, pour notre part, étudié quatre produits de cette série : le naphtalène, le tétrahydronaphtalène et les α - et β -méthoxynaphthalènes, sur lesquels nous avons fait réagir successivement : le chloral, le chloracétal diéthylique et l'aminoacétal diéthylique.

La condensation du chloral sur les dérivés naphthaléniques a déjà été abordée. En général, les auteurs ont obtenu les dinaphtyltrichloroéthanes $(C_{10}H_7)_2CH - CCl_3$. Frankforter et Kritschewsky ⁽¹⁾ ont préparé les dinaphtyldichloroéthylènes dérivant des précédents en condensant le chloral sur le naphtalène en présence de chlorure d'aluminium. Sous l'action de l'acide sulfurique différents auteurs, cités par la suite, ont préparé les dinaphtyltrichloroéthanes, le *bis*-(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6-) trichloroéthane et les *bis*-méthoxynaphtyltrichloroéthanes.

Notre but a été différent ; nous avons cherché à obtenir les naphtyltrichloroéthanol $C_{10}H_7 - CHOH - CCl_3$, suivant la réaction mise au point par Dinesmann ⁽²⁾, c'est-à dire en fixant une molécule de chloral sur le carbure en présence de chlorure d'aluminium.

Nous avons, en général, vérifié les formules des carbinols trichlorés obtenus en faisant leur synthèse par voie magnésienne, en partant du dérivé bromé du carbure. Hébert ⁽³⁾ avait déjà cherché à obtenir

(¹) FRANKFORTER et KRITSCHESKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1915, **37**, 386.

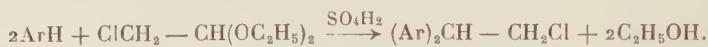
(²) DINESMANN, *C. R. Acad. Sci.*, 1905, **141**, 201.

(³) HÉBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1920, **27**, 45.

l' α -naphtyltrichloroéthanol en utilisant l' α -bromonaphtalène, mais n'avait pas réussi à isoler le produit formé.

Si nous avons pu préparer l'alcool trichloré en condensant le chloral sur le carbure sous l'action du chlorure d'aluminium dans le cas du naphtalène, de la tétraline et de l' α -méthoxynaphtalène, nous ne sommes pas arrivés à fixer le chloral sur le β -méthoxynaphtalène. Cet insuccès peut être dû à une résinification du produit dès que la température s'élève et à l'impossibilité de faire la réaction à froid. Nous avons cependant obtenu cet alcool par action du chloral sur le bromure de β -méthoxynaphtalène.

Nous avons utilisé le chloracétal-diéthylique à la place du chloracétaldéhyde parce qu'il est d'un emploi plus facile. Le chloracétal diéthylique se condense sur les noyaux benzéniques en donnant les α -diaryl β -chloroéthanes, suivant la réaction :



Cette condensation a lieu en milieu acide et sous l'action d'un déshydratant qui est en général l'acide sulfurique concentré. La littérature signale la préparation de gem diaryl chloroéthanes toujours substitués. R. Quelet et J. Allard ⁽⁴⁾ ont obtenu le *bis- α - α* -(méthoxyphényl) β -chloroéthane en faisant réagir le chloracétal sur l'anisole en présence d'acide chlorhydrique.

Dreyfuss ⁽⁵⁾ a réalisé la synthèse du *bis- α - α* -(diméthoxy-phényl) β -chloroéthane en partant du vératrole et en présence d'acide sulfurique.

On ne trouve pas de condensation sur le benzène lui-même. On pourrait expliquer cet insuccès comme étant dû à la symétrie de la molécule.

Ce même phénomène s'est produit dans notre cas ; nous ne sommes pas arrivés à condenser le chloracétal sur le naphtalène. Nous avons pu réaliser cette fixation sur le noyau rendu asymétrique soit par hydrogénation partielle comme dans le cas de la tétraline, soit par la présence d'un groupement méthoxy, le substituant négatif activant la molécule.

O. Himberg ⁽⁶⁾ a signalé dans une série de brevets l'obtention de *bis- α - α* -(hydroxynaphtyl) β -chloroéthanes à partir du chloracétal et des naphthols sous l'action de l'acide chlorhydrique en laissant le tout en contact pendant 36 heures, mais n'a pas donné de précisions. Nous ne sommes pas arrivés à reproduire cette réaction. Nous avons préféré employer l'acide sulfurique à froid et nous avons obtenu les dinaphtyl-chloroéthanes substitués qui présentent l'intérêt de perdre une molécule

⁽⁴⁾ R. QUELET et J. ALLARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1940 [5], 7, 215.

⁽⁵⁾ DREYFUSS, Bonn, 1933.

⁽⁶⁾ O. HIMBERG, D. R. P. nos 360 607-373 286.

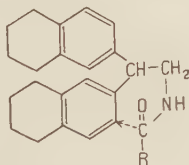
d'acide chlorhydrique pour donner les dinaphtyléthylènes substitués correspondants

L'aminoacétal diéthylique se condense aussi sur les noyaux aromatiques, sous l'action d'un déshydratant, pour donner des gem diaryl-éthylamines qui sont difficilement accessibles par un autre procédé. Cette méthode présente cependant un inconvénient : l'aminoacétal a des tendances à se résinifier en milieu acide dès que la température s'élève. Nous avons été obligés d'opérer à basse température et certaines réactions auraient eu avantage à être effectuées à une température plus élevée.

Comme dans le cas du chloracétal, la littérature signale des condensations sur des composés benzéniques. R. Quelet et M. Mansouri ⁽⁷⁾ ont étudié la condensation de l'aminoacétal sur l'anisole et le vératrole ; le *bis- α - α* (diméthoxy-3-4 phényl) β -aminoéthane obtenu à partir du vératrole a constitué une excellente matière première pour l'obtention d'hydroisoquinoléines substituées ⁽⁸⁾, soit en passant par le dérivé N-acylé de l'amine et en cyclisant par action de l'oxychlorure de phosphore suivant la méthode de Pictet et Decker ⁽⁹⁾ ; soit en condensant un aldéhyde sur l'amine en milieu fortement acide, par un déshydratant, suivant la méthode de Pictet et Spengler modifiée par Lepape ⁽¹⁰⁾.

Nous avons pu réaliser la condensation de l'aminoacétal sur la tétraline et sur l' α -méthoxynaphtalène. Aucun essai n'a été fait sur le β -méthoxynaphtalène par manque d'aminoacétal qui ne peut être préparé avec un rendement intéressant qu'au stade industriel ; nous avons cherché à l'obtenir en faisant réagir l'ammoniac, en solution dans de l'alcool absolu, sur du chloracétal, à l'autoclave, mais les résultats ont été négligeables.

Comme dans le cas du chloracétal, nous n'avons pas réussi à condenser l'aminoacétal sur le naphthalène. Nous avons cherché à réaliser la synthèse de benzoisoquinoléines substituées en partant des dinaphtylamino-éthanes obtenus ou de leurs dérivés acylés suivant le schéma :



(7) R. QUELET, M. MANSOURI et R. PINEAU, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 755.

(8) M. MANSOURI, *Thèse d'Université Paris*, 1957.

(9) PICTET et DECKER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1909, **42**, 1970.

(10) Méthode Pictet et Spengler modifiée par Lepape, *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 1175.

mais quelle que soit la méthode employée, elle s'est révélée inopérante. B. B. Dey et S. Rajagopalan ⁽¹⁾ ont cherché à obtenir des benzoisoquinoléines à partir du noyau naphthalénique mais n'ont pas pu réaliser la cyclisation de l'amine. Ils ont opéré sur les méthoxy-1 et -2 naphtylaminoéthanes. Les seuls résultats obtenus ont été une réaction sur l'atome d'azote des agents employés (PoCl_3 , PCl_5 ...).

La difficulté doit provenir du fait que la position sur laquelle vient se fixer normalement la chaîne latérale est peu active dans le cas de la tétraline et de l' α -méthoxynaphtalène (en ortho par rapport à la première substitution). Il se peut, aussi, que les noyaux naphthaléniques ne soient pas dans le même plan.

Nous avons vérifié les structures des *bis- α -naphtylaminoéthanes* obtenus par désamination nitreuse qui nous a donné les dinaphtyléthylènes. Nous en parlerons par la suite.

Nous avons divisé l'exposé de notre travail en quatre parties :

1. — Etude des produits obtenus dans la condensation du chloral sur le naphthalène en présence de chlorure d'aluminium.
2. — Etude de la condensation du chloral, du chloracétal diéthylique et de l'aminoacétal diéthylique sur la tétraline.
3. — Etude de la condensation du chloral, du chloracétal diéthylique et de l'aminoacétal diéthylique sur l' α -méthoxynaphtalène.
4. — Etude de la condensation du chloral et du chloracétal diéthylique sur le β -méthoxynaphtalène.

CHAPITRE PREMIER

Étude des produits obtenus dans la condensation du chloral sur le naphthalène en présence du chlorure d'aluminium.

On sait depuis les travaux de Dinesmann ⁽²⁾ que le chloral se condense sur les composés benzéniques en présence du chlorure d'aluminium en donnant les aryléthanols correspondants :

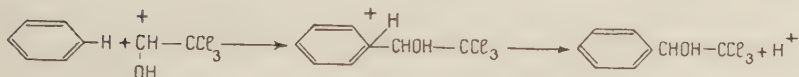
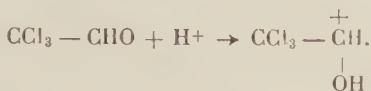


Le chlorure d'aluminium joue ici le rôle de catalyseur, des quantités relativement faibles (1/10 de mole de chloral) suffisent.

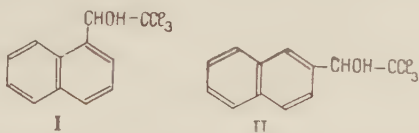
La présence d'ions H^+ fournis par des traces d'acide chlorhydrique

⁽¹⁾ B. B. DEY et S. RAJAGOPALAN, *Arch. Pharm.*, 1939, **377**, 359.

permet la formation d'un ion carbonium avec le chloral, ce dernier réagit sur le carbure en donnant un nouvel ion qui, par perte d'un proton, conduit à l'alcool :



Dans le cas du naphthalène, on devrait, normalement, obtenir un mélange des naphtyl trichloro éthanols α - et β - :



accompagnés de leurs produits de condensation sur une deuxième molécule de naphthalène : les gem dinaphtyl trichloro éthanes : $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2 - \text{CH} - \text{CCl}_2$, qui peuvent se présenter, théoriquement, sous trois formes isomères ($\alpha - \alpha'$, $\beta - \beta'$, $\alpha - \beta'$).

Frankforter et Kritschewsky ⁽¹⁾ ont condensé le chloral sur le naphthalène, en traitant à 0° , sans solvant, le mélange par le chlorure d'aluminium. Ils ont isolé par distillation deux composés : le di (α -naphtyl)-1-1 dichloro-2-2 éthylène (III) et son isomère symétrique β (IV) qui résultent de la déchlorhydratation, sous l'action de la chaleur, des dinaphtyl trichloro éthanes correspondants.



Pour éviter la formation de ces produits de duplication, nous avons été amenés à utiliser un solvant.

En ajoutant, à la température ordinaire, par petites fractions, le chlorure d'aluminium fraîchement sublimé dans un mélange de naphthalène et de chloral en solution dans le cyclohexane, nous avons isolé, par distillation fractionnée :

1. **Un carbinol trichloré** ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OCl}_3$) se présentant sous forme d'aiguilles qui recristallisées dans l'éther de pétrole fondent à 103° (Rdt : 24 p. 100).

Les transformations suivantes montrent qu'il s'agit du β -naphtyl trichloro éthanol (II).

a) *Hydrolysé par la potasse aqueuse* il fournit l'acide β -naphtylglycolique (V), F : 158° (lit. : 158°) ⁽³⁾ qui se dégrade partiellement en donnant l'aldéhyde β -naphtoïque (VI), F : 64° (lit. : 60,5, 61°) obtenu par Bamberger ⁽¹²⁾. Rdt en acide : 40 p. 100.

b) *L'oxydation acétochromique* donne la cétone trichlorée qui se dégrade en milieu alcalin pour donner l'acide β -naphtoïque (VII), F : 184° (lit : 184°) ⁽¹³⁾.

Nous avons, d'autre part, réalisé la synthèse du β -naphtyl trichloro éthanol en traitant le chloral par le magnésien obtenu avec le β -bromonaphtalène, en employant le tétrahydrofurane comme solvant. Le carbinol se forme avec un faible rendement (10 p. 100) à côté du β -dinaphtyl et d'un produit se présentant sous forme de paillettes brillantes (F : 182°) et qui correspondrait à la dinaphtyl acétonaphtone ou à sa forme éolique : l'alcool trinaphtylvinyle :



On signale dans la littérature ⁽¹⁴⁾ la formation de l'alcool triphénylvinyle $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ au cours de la condensation du chloral sur le benzène, par réaction sur les chlorures.

Pour notre part, nous n'avons pas pu déterminer la structure de ce composé, il s'en forme très peu au cours de chaque réaction (2 p. 100), seuls les dosages permettent de supposer qu'il s'agit de cet alcool.

2. **La deuxième partie** est constituée par un mélange des deux dinaphtyl-1-1 dichloro-2-2 éthylènes $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{C} = \text{CCl}_2$ déjà signalés. L'un d'eux cristallise après dissolution du mélange dans le benzène bouillant (F : 221°). Le second, isolé par évaporation du benzène et recristallisé dans l'alcool, se présente sous forme d'aiguilles, F : 146° (Rdt : 35 p. 100 en mélange des deux isomères).

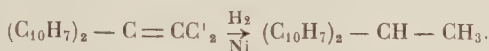
D'après le mémoire de Frankforter et Kritschewsky (*loc. cit.*) le premier de ces composés F : 221° serait l'isomère ($\beta - \beta'$) (formule IV), et l'autre correspondrait à l'isomère ($\alpha - \alpha'$) (formule III). Comme les auteurs ne donnent aucune preuve à l'appui de ces affirmations, nous avons cherché à préciser les structures attribuées à chacun de ces composés. Dans ce but, après avoir effectué sans succès des essais d'oxyda-

⁽¹²⁾ BAMBERGER et BOCKMANN, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1887, **20**, 1118.

⁽¹³⁾ SALKIND, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1934, **67**, 1031.

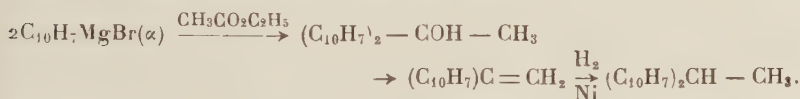
⁽¹⁴⁾ DINESMANN, *Thèse de doctorat Paris*, 1909.

tion nous les avons hydrogénés pour obtenir les dinaphtyl éthanes correspondants :



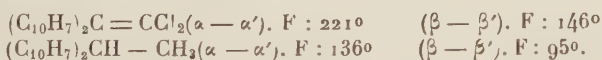
Le dinaphtyl dichloro éthylène, F : 221°, donne, ainsi, un dinaphtyl éthane, F : 136° (VIII) ; son isomère (F : 146°) fournit un carbure F : 95° (IX). Ces deux produits ont été obtenus séparément par des auteurs différents et sont présentés tous les deux comme isomères $\alpha - \alpha'$. Le premier a été préparé par Elbs ⁽¹⁵⁾ par réduction d'un dinaphtyl trichloro éthane résultant de l'action du chloral sur le naphthalène en présence d'acide sulfurique ; le second se forme par condensation de l'éthanol sur le naphthalène en présence de HF ⁽¹⁶⁾ par Sturrock.

Nous avons donc été amenés à préparer par synthèse l' α -dinaphtyl éthane à partir du bromure d' α -naphtyl magnésium :



Le *bis*-(α -naphtyl) méthyl carbinol résultant de la condensation de l'acétate d'éthyle sur le bromure d' α -naphtyl magnésium s'est déshydraté à la distillation en donnant le *bis*-(α -naphtyl)-1 éthylène (X), F : 107°, déjà décrit par Pfeiffer et Schneider ⁽¹⁷⁾ qui, hydrogéné, a conduit au *bis*-(α -naphtyl)-1-1 éthane, F : 136°, identique à celui obtenu par réduction du dinaphtyl dichloro éthylène, F : 221°.

Nous aboutissons donc à des conclusions inverses de Frankforter et Kritschewsky en ce qui concerne la structure des dinaphtyl dichloro éthylènes obtenus dans la condensation du chloral sur le naphthalène, et nous avons :



Dans la condensation du chloral sur le naphthalène nous n'avons pas pu éliminer complètement la réaction secondaire, c'est-à-dire la formation des produits de duplication ; nous avons été obligés de diluer le mélange réactionnel et de ce fait nous avons toujours récupéré du naphthalène n'ayant pas réagi.

Nous avons d'autre part préparé l' α -naphtyl trichloro éthanol (I) par synthèse magnésienne à partir de l' α -bromo naphthalène avec un rendement de 75 p. 100. Il fond à 59°.

L'oxydation, l'hydrolyse et la dégradation ont conduit aux produits attendus :

⁽¹⁵⁾ ELBS, *J. Prakt.*, 1839 [2], 47, 56-75.

⁽¹⁶⁾ STURROCK, LAWE et KEMP, Brevet U. S. 2 439 288 du 6 avril 1948.

⁽¹⁷⁾ PFEIFFER et SCHNEIDER, *J. Prakt.*, 1931, 129, 129.

Ces deux dérivés ont été obtenus par Hébert par hydrolyse de l'alcool trichloré qu'il n'avait pas pu isoler.

L'action du pentachlorure de phosphore sur les alcools trichlorés conduit aux tétrachloro-1-2-2-2 éthylnaphtalènes correspondants (XIV et XV).

M. R. Quelet et Mme R. Durand ⁽¹⁸⁾, ont réalisé la synthèse de chloronaphtalènes en déchlorhydratant par action du cuivre et de la pyridine, et en cyclisant les tétrachloro-2-4-4-4 butylbenzènes. Nous avons pensé, dans le cas où la chaîne aliphatique est située en α - sur le noyau, par cyclisation en ortho sur l'autre noyau, obtenir un composé acénaphthénique chloré. La réaction s'est arrêtée, dans notre cas, au stade intermédiaire signalé par ces deux auteurs et nous avons obtenu l' α -naphtyl-1 dichloro-2-2 éthylène (XVI) qui par hydrogénation nous a donné l' α -éthyl naphthalène (XVII) obtenu par Lévy ⁽¹⁹⁾ par hydrogénation de l'acétyl naphthalène (Picrate, F : 98°5).

Nous pensons qu'il s'agit de l' α -naphtyl-1 dichloro-2-2 éthylène, car il ne fixe pas le brome, ne s'hydrogène pas à froid et n'est pas sensible à l'ozonolyse; l'ensemble de ces propriétés étant caractéristique de la présence des chlores en bout de chaîne.

Partie expérimentale.

Condensation du chloral sur le naphthalène en présence du chlorure d'aluminium. Obtention du 3 naphtyl trichloro éthanol. — On dissout 36 g de naphthalène (6,20 de mole) dans 450 cm³ de cyclohexane, séché sur chlorure de calcium, et on verse lentement la solution dans un ballon contenant 80 g de chloral anhydre distillé (4 fois la quantité théorique).

On agite mécaniquement le mélange à la température ambiante pendant 3 heures en ajoutant toutes les 10 minutes du chlorure d'aluminium fraîchement sublimé (en tout 10 g). La solution, d'abord verte, devient noire à la fin de la réaction. Il est nécessaire de ne pas introduire tout d'un coup le naphthalène pour se trouver toujours en présence d'un grand excès de chloral et diminuer ainsi la proportion des gem-dinaphtyl trichloro éthanes qui ont tendance à se former.

On laisse reposer le mélange 4 heures, puis on verse le tout dans l'eau. On neutralise par le bicarbonate de soude, on extrait au cyclohexane et on lave jusqu'à ce que la solution devienne marron; les eaux de lavage sont alors neutres

⁽¹⁸⁾ M. R. QUELET et Mme R. DURAND, communication Congrès de Chimie, Paris, juillet 1957.

⁽¹⁹⁾ Georges LÉVY, C. R. Acad. Sci., 1931, 193, 174.

On sèche sur sulfate de soude, puis après élimination du cyclohexane on chauffe sous 15 mm de pression pour chasser le naphthalène n'ayant pas réagi (9 gr.).

Le reste est distillé sous 1,5 mm et donne :

a) 14 g d'une huile jaune passant à 180°.

b) 26 g d'un produit très visqueux, rouge, passant vers 240° et accompagné de vapeurs de ClH.

Le reste se décompose,

La fraction *a* cristallise dans l'éther de pétrole en donnant des aiguilles blanches, F : 103°, solubles dans les solvants organiques usuels : c'est le β -naphtyl trichloro éthanol (II) ($C_{12}H_9OCl_3$).

Anal. : Calc. p. 100 : Cl, 38,7 ; C, 52,5 ; H, 3,28. — Tr. : Cl, 39 ; C, 52,5 ; H, 3,5.

La fraction *b* est formée par le mélange des deux dinaphtyl-1-1 dichloro-2-2 éthylènes. On les sépare par cristallisation fractionnée. Le di-(α -naphtyl)-1-1 dichloro-2-2 éthylène (IV) cristallise après dissolution du mélange dans le benzène bouillant et donne des cristaux blancs brillants. F : 221° (lit. : 219°).

Anal. ($C_{22}H_{14}Cl_2$) : Calc. p. 100 : Cl, 20,2 ; C, 75,8 ; H, 4,0. — Tr. : Cl, 20 ; C, 75,5 ; H, 4,45.

Après évaporation du benzène, on obtient des aiguilles qui, recristallisées dans l'alcool, fondent à 146° (lit. : 147°) et correspondent au di-(β -naphtyl)-1-1 dichloro-2-2 éthylène (IV).

Anal. ($C_{22}H_{14}Cl_2$) : Calc. p. 100 : Cl, 20,2 ; C, 75,8 ; H, 4,0. — Tr. : Cl, 20,2 ; C, 75,5 ; H, 4,08.

Condensation du chloral sur le bromure d' α -naphtyl magnésium et obtention de l' α -naphtyl trichloro éthanol (I). — 1. PRÉPARATION DU BROMURE D' α -NAPHTYL MAGNÉSIUM. — On recouvre d'éther anhydre 14 g de magnésium (0,5 mole + excès) en fins copeaux et on laisse tomber goutte à goutte un mélange de 103 g d' α -bromonaphtalène (0,5 mole) et d'un égal volume d'éther anhydre. La réaction est amorcée par une goutte de brome sur le magnésium et par chauffage. Le magnésien formé est jaune, insoluble dans l'éther, il se dépose sur le magnésium et arrête la réaction si l'agitation n'est pas assez forte.

2. CONDENSATION AVEC LE CHLORAL. — Le magnésien obtenu est transvasé dans une ampoule à brome, on le fait tomber lentement dans un ballon contenant 68,5 g de chloral (0,5 mole) et 210 g d'éther anhydre (3 fois le poids de chloral) et refroidi extérieurement par un mélange de glace et de sel. On agite pendant 2 heures. On laisse ensuite reposer le tout pendant 3 heures à température ambiante, le mélange se sépare en deux couches. On le verse sur de la glace, on neutralise par une solu-

tion d'acide acétique à 10 p. 100 et on extrait à l'éther. La solution étherée, rouge sang, est lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de soude. On élimine ensuite l'éther. Le résidu est d'abord distillé sous 15 mm pour éliminer le naphthalène qui a pu se former, puis sous une pression de 1,25 mm et à une température de 165°-167°, on recueille une huile rougeâtre, visqueuse que l'on dissout dans le benzène à ébullition. Au refroidissement, il se dépose des cristaux blancs qui, essorés, fondent à 59° : l' α -naphthyl trichloro éthanol. Quantité obtenue : 80 g. Rdt : 75 p. 100.

Masse moléculaire : Calc. 275,5. — Tr. (cryoscopie dans l'acide acétique) : 275 ± 15 .

Anal. : Calc. p. 100 : Cl, 38,7; C, 52,5; H, 3,28. — Tr. : Cl, 38,7; C, 52,3; H, 3,3.

Condensation du chloral sur le bromure de β -naphthyl magnésium et obtention du β -naphthyl trichloro éthanol (II). — 1. PRÉPARATION DU β -BROMONAPHTALÈNE. — Le β -bromonaphthalène n'étant pas un produit courant, nous l'avons préparé à partir de l'acide de Tobias, par diazotation de l'acide naphthyl amino-2 sulfonique-1 suivant la méthode employée par Wahl et Basilios⁽²⁰⁾.

2. CONDENSATION DU CHLORAL SUR LE MAGNÉSIE. — Le magnésien du β -bromonaphthalène, préparé dans des conditions analogues aux précédentes, mais en employant le tétrahydrofurane comme solvant à la place de l'éther, est transvasé dans une ampoule à brome et versé lentement dans un ballon contenant le chloral et le tétrahydrofurane et refroidi extérieurement. Au cours de la réaction, la solution d'abord bleue devient noire. Après repos, on verse le sel de magnésium dans l'eau acidulée et on extrait à l'éther. Une partie insoluble précipite sous forme de paillettes. C'est le β -dinaphthyl qui, recristallisé dans le benzène fond à 186° (lit. : 186°).

Après élimination de l'éther, le résidu est traité au cyclohexane (30 cm³), un produit précipite et cristallise sous forme de paillettes bleues. Après passage sur colonne d'alumine (éluant : benzène) et recristallisation dans l'alcool éthylique, on obtient des paillettes blanches brillantes fondant à 182°. Sa composition centésimale correspond à celle d'une dinaphthylacétonaphtone. Il y aurait présence dans le produit brut d'un radical libre qui expliquerait la coloration bleue.

Après élimination du cyclohexane, par évaporation sous vide, on isole le β -naphthyl trichloro éthanol qui recristallisé dans l'éther de pétrole donne des aiguilles, F : 103°. Il est identique à celui obtenu par action du chloral sur le naphthalène. Le point de fusion mélangé ne présente aucune dépression.

(20) WAHL et BASILIOS, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 483 mémoires.

Bilan de la réaction. — En partant de 10,3 g de β -BrC₁₀H₇ on obtient :

3 g de β -C₁₀H₇ — CHO — CCl₃. Rdt : 20 p. 100.

1,5 g de β -C₁₀H₇ — C₁₀H₇. Rdt : 10 p. 100.

Environ 2 p. 100 de produit. F : 182°.

Le résidu est formé de résines.

Anal. β -C₁₀H₇CHOH — CCl₃ (C₁₂H₉OCl₃) : Calc. p. 100 : Cl, 38,7; C, 52,5; H, 3,78. — Tr. : Cl, 38,6; C, 52,54; H, 3,21.

β -C₁₀H₇ — C₁₀H₇ (C₂₀H₁₄) : Calc. p. 100 : C, 94,48; H, 5,51. — Tr. : C, 94,20; H, 5,7.

Produit, F : 182° : $\left(\text{C}_{10}\text{H}_7 - \text{CO} - \text{CH} \begin{matrix} \swarrow \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \searrow \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{matrix} \right) (\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O})$: Calc. p. 100 : C, 91; H, 5,91. — Tr. : C, 90,9; H, 5,3.

Masse moléculaire dans le benzène : M : 409 $\pm$ 21.

Etude de quelques propriétés chimiques des naphtyl trichloro éthanols.

— Les réactions étant les mêmes pour les deux naphtyl carbinols, nous ne décrirons qu'un mode opératoire et nous donnerons les résultats obtenus dans les deux cas.

1. *ETUDE DU β -NAPHTYL TRICHLORO ÉTHANOL.* — a) *Hydrolyse.* — On chauffe à reflux pendant 2 heures un mélange de 50 cm³ de lessive de potasse à 30 p. 100 et 5,5 g de β -naphtyl trichloro éthanol (2/100 de mole). Peu à peu le produit se dissout, la solution fonce. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans de l'eau et on extrait à l'éther. La partie aqueuse est ensuite acidifiée par ClH, un précipité blanc se forme, extrait à l'éther :

— la première partie, après élimination du solvant donne l'aldéhyde β -naphtoïque (VI). F : 64°. Oxime. F : 156°;

— la deuxième phase étherée contient l'acide β -naphtyl glycolique (V) qui cristallise après évaporation de l'éther. Recristallisé dans le benzène il fond à 158°. Rdt : 40 p. 100.

b) *Oxydation.* — On chauffe au bain-marie pendant 2,30 h, un mélange de 8,25 g de β -naphtyl trichloro éthanol (3/100 de mole), 5,36 g de Cr₂O₇.Na₂ et 30 cm³ de CH₃CO₂H. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau, une huile visqueuse précipite, on l'extrait à l'éther.

Après élimination de l'éther, le résidu qui contient la cétone trichlorée est traité par de la potasse à 10 p. 100 (50 cm³) à ébullition pendant 30 minutes. Après refroidissement, on extrait à l'éther, puis on acidifie la solution par ClH, un précipité apparaît, on le filtre et on le lave soigneusement. Recristallisé dans l'acétone l'acide β -naphtoïque (VII) fond à 184°.

c) *Action du pentachlorure de phosphore.* — Dans un ballon contenant 4,16 g de PCl_5 (2/100 + excès) dans 10 cm³ de benzène anhydre, on met 5,5 g de β -naphtyl trichloro éthanol (2/100 de mole) dissous dans 10 cm³ de benzène anhydre. On chauffe au bain-marie pendant 1,30 h, on laisse refroidir puis on verse le contenu du ballon dans de l'eau. On extrait au benzène et on lave la solution benzénique jusqu'à neutralité.

Après élimination du solvant, on obtient des cristaux de β -(tétrachloro-1-2-2-2) éthylnaphtalène (XV) qui recristallisés dans l'éther de pétrole fondent à 77°; Rdt : 60 p. 100.

Anal. ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_4$) : Calc. p. 100 : Cl, 48,4. — Tr. : Cl, 48,2.

2. ETUDE DE L' α -NAPHTYL TRICHLORO ÉTHANOL. — a) *Hydrolyse.* — Nous obtenons : 1. L'aldéhyde α -naphtoïque (XIII) oxime : 98°. 2. L'acide α -naphtyl glycolique (XII). F : 80° (acétone).

b) *Oxydation.* — Nous obtenons : L'acide α -naphtoïque (XI). F : 162° (alcool).

c) *Action du pentachlorure de phosphore.* — Nous obtenons : l' α -(tétrachloro-1-2-2-2) éthylnaphtalène (XIV). F : 71° (alcool) avec un rendement de 70 p. 100.

Anal. ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_4$) : Calc. p. 100 : Cl, 48,4. — Tr. : Cl, 48,5.

d) *Déchlorhydratation de l' α -(tétrachloro-1-2-2-2) éthyl naphtalène.* — On chauffe à reflux pendant dix minutes 8 g d' α -(tétrachloro-1-2-2-2) éthylnaphtalène (2,5/100 de mole) et 2,6 g de cuivre actif (quantité nécessaire pour enlever 3Cl et donner Cl_2Cu + excès) dans 60 cm³ de pyridine. Le mélange fonce rapidement et devient verdâtre. On laisse refroidir puis on abandonne le mélange à 0° jusqu'au lendemain. Il se forme de belles aiguilles vertes, correspondant au complexe chlorure cuivrique pyridine. On filtre, on lave ces cristaux à l'éther. L'addition d'éther dans le filtrat provoque une nouvelle précipitation de cristaux de complexe, on filtre à nouveau.

Après élimination de l'éther sous vide, on acidifie le filtrat par ClH à 50 p. 100, on extrait au benzène et on lave jusqu'à neutralité des eaux.

Après élimination du solvant, 4 g de cristaux blancs se déposent, solubles dans l'éthanol et l'éther.

L' α -naphtyl-1 dichloro-2-2 éthylène (XVI), recristallisé dans l'éther de pétrole fond à 42°. La présence de la double liaison est mise en évidence par réaction au tétranitrométhane. Rdt : 60 p. 100.

Anal. ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2$) : Calc. p. 100 : Cl, 31,8 ; C, 64,63 ; H, 3,62. — Tr. : Cl, 32,1 ; C, 64,20 ; H, 3,69.

L' α -naphtyl 1 dichloro-2-2 éthylène s'hydrogène sous pression pour donner l' α -éthyl naphthalène (XVII).

On chauffe à l'autoclave pendant 7 heures à 125°-130°, sous une pression de 80 kg d'hydrogène, 4 g d' α -naphtyl-1 dichloro-2-2 éthylène, 16 g de potasse et 2 cm³ de nickel de Raney, dans 150 cm³ d'alcool. Après refroidissement, on filtre la solution alcoolique, on lave le nickel avec de l'alcool, puis on élimine les 3/4 du solvant par distillation. Le résidu est versé dans l'eau, on extrait à l'éther, on lave la solution étherée jusqu'à neutralité. Après élimination de l'éther, on obtient une huile qui est purifiée par chromatographie (éluant : benzène). L' α -éthyl-naphthalène est un liquide jaune qui donne un picrate. F : 98.5.

$$n_D^{20.2} = 1,608.$$

Anal. C₁₂H₁₂ : Calc. p. 100 : C, 92,38 ; H, 7,75. — Tr. : C, 92,14 ; H, 7,74.

Étude des dinaphtyl-1-1 dichloro-2-2 éthylènes. — 1. HYDROGÉNATION DE L' α -DINAPHTYL-1-1 DICHLORO-2-2 ÉTHYLÈNE. — On hydrogène, sous une pression de 180 kg et une température de 150° à l'autoclave pendant 10 heures, 5 g d' α -dinaphtyl 1-1 dichloro-2-2 éthylène avec 16 g de potasse et 3 cm³ de nickel actif dans 200 cm³ d'alcool à 95°. Après refroidissement, on filtre la solution alcoolique. On traite le résidu par de l'éthanol à ébullition et on filtre. Au refroidissement on obtient des aiguilles d' α -dinaphtyl éthane (VIII) fondant à 136°. Rdt : 80 p. 100.

Anal. (C₂₂H₁₈) : Calc. p. 100 : C, 93,6 ; H, 6,4. — Tr. : C, 93,7 ; H, 6,5.

2. HYDROGÉNATION DU β -DINAPHTYL-1-1 DICHLORO-2-2 ÉTHYLÈNE. — La même méthode est utilisée, mais le β -dinaphtyl éthane obtenu passe dans la solution alcoolique lors de la filtration pour éliminer le nickel. On distille les trois quarts de l'alcool, le reste est versé dans l'eau, on extrait à l'éther. Après évaporation de l'éther on obtient des cristaux que l'on recristallise dans l'éther de pétrole. Le β dinaphtyl éthane (IX) fond à 95°.

Anal. (C₂₂H₁₈) : Calc. p. 100 : C, 93,6 ; H, 6,4. — Tr. : C, 93 ; H, 6,2.

3. SYNTHÈSE DE L' α -DINAPHTYL ÉTHANE. — On fait réagir le bromure d' α -naphtyl magnésium obtenu comme précédemment, sur l'acétate d'éthyle distillé sur P₂O₅ suivant le mode opératoire décrit par Masson⁽²¹⁾.

On ajoute au magnésien formé l'acétate d'éthyle dans de l'éther anhydre 1 mole d'acétate pour 2 moles de BrC₁₀H₇ en refroidissant par un bain de glace, il y a formation de deux couches. On chauffe ensuite 1 heure au bain-marie. On laisse reposer 2 heures puis on verse le tout

⁽²¹⁾ MASSON, C. R. Acad. Sci., 1902, 135, 533.

dans de l'eau acidulée et on extrait à l'éther. Après élimination du solvant, on distille sous pression réduite. Sous 2 mm, nous obtenons à 260°-280° un liquide visqueux qui distille accompagné de fumées; il cristallise rapidement et après dissolution dans l'éthanol à ébullition on obtient des aiguilles d' α -dinaphtyl-1-1 éthylène (X) fondant à 107° provenant de la déshydratation de l' α -dinaphtyl méthyl carbinol en cours de distillation. L' α -dinaphtyl éthylène, hydrogéné à température ambiante en présence de nickel de Raney dans l'éthanol, donne l' α dinaphtyl éthane (VIII) fondant à 136°.

Le point de fusion mélangé des deux α -dinaphtyl éthane ne présente aucune dépression.

CHAPITRE II

Étude de la condensation du chloral, du chloracétal diéthylique et de l'aminoacétal diéthylique sur la tétraline.

1. *Condensation du chloral sur la tétraline en présence de chlorure d'aluminium.* — La tétraline étant un bon solvant, nous avons été amenés à en utiliser un grand excès par rapport au chloral (5 moles pour 1 mole de chloral).

La condensation du chloral sur la tétraline se fait dans de bonnes conditions et donne, comme on le prévoyait, le tétrahydro-1-2-3-4 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-6 naphthalène (XVIII) avec un rendement de 50 p. 100 par rapport au chloral. La fixation se fait uniquement en position -6 qui est la position la plus active du tétrahydronaphthalène. Ce carbinol fond à 77°.

Le chloral est mis en solution dans la tétraline et on ajoute peu à peu le chlorure d'aluminium à température ambiante. La grande dilution du mélange permet de limiter la formation du produit de duplication : le *bis*- α -x-(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl 6) β - β - β -trichloroéthane (XIX) qui ne dépasse pas 20 p. 100.

Nous avons vérifié la structure du tétrahydro-1-2-3-4 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-6 naphthalène par l'hydrolyse et l'oxydation.

a) *L'hydrolyse par la potasse aqueuse* à 30 p. 100 nous a permis d'obtenir l'acide tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6 glycolique (XX), F : 129° avec un rendement de 60 p. 100, cet acide se dégrade partiellement en aldéhyde tétrahydro-1-2-3-4 naphthoïque-6 (XXI), liquide, décrit par

Braun ⁽²²⁾ comme provenant de l'oxydation du tétraryl-6 carbinol, et dont nous avons fait la dinitrophénylhydrazone.

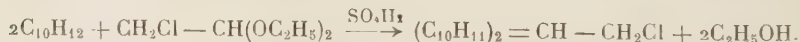
b) *L'oxydation par le mélange acétochromique* donne la cétone trichlorée correspondante qui par dégradation nous a permis d'obtenir l'acide tétrahydro-1-2-3-4 naphthoïque-6 (XXII), F : 150° obtenu également par Braun ⁽²²⁾ par oxydation de l'aldéhyde précédent.

c) *L'action du pentachlorure de phosphore* permet le remplacement par un chlore du groupement OH et donne l' α - β - β - β -tétrachloro-éthyl-6 tétrahydro-1-2-3-4 naphthalène (XXIII), F : 54°.

Le produit secondaire de la condensation du chloral sur la tétraline est, comme nous l'avons dit, le *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β - β - β -trichloroéthane dont nous avons fait la synthèse. Nous avons fait réagir le chloral sur la tétraline en présence d'oléum à 10 p. 100, suivant la méthode employée par Miller, Willard et Léon ⁽²³⁾. Le *bis*-(tétraryl-6) β - β - β -trichloroéthane fond dans les deux cas à 114°. Nous l'avons déchlorhydraté par la potasse alcoolique à 30 p. 100 et nous avons eu comme les précédents auteurs le *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β - β -dichloroéthylène (XXIV). Ce dernier hydrogéné sous pression en présence de nickel de Raney a conduit au *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) éthane (XXV).

Nous avons cherché à réaliser la synthèse magnésienne du tétrahydro-1-2-3-4 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-6 naphthalène à partir de la β -bromotétraline. Ce produit, d'un accès difficile, a été obtenu par la réaction de Sandmeyer sur l'aminotétraline. L'aminotétraline ayant été préparée suivant la méthode de Jacquignon ⁽²⁴⁾, c'est-à-dire en partant de l'acétyl-6 tétraline dont on fait l'oxime à laquelle on fait subir la transposition de Beckmann et que l'on coupe ensuite par l'acide chlorhydrique. La β -bromotétraline est peu stable et réagit mal sur le magnésium ; nous n'avons pas pu réaliser la synthèse envisagée.

II. — *Condensation du chloracétal diéthylique sur la tétraline.* — Le chloracétal diéthylique se condense sur la tétraline en milieu acide, sous l'action d'un déshydratant, en donnant le *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β -chloroéthane.



Le rendement de cette réaction reste faible malgré les différents agents utilisés, nous avons essayé successivement :

⁽²²⁾ V. BRAUN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1922, **55**, 1708.

⁽²³⁾ LÉONARD E. MILLER, J. R. WILLARD et E. LÉON (Univ. of Dakota grounds forks), *Proc. N. Dakota Sci.*, 1952, 620, 5 ; *Chem. Abstr.*, **47**, 9313 f.

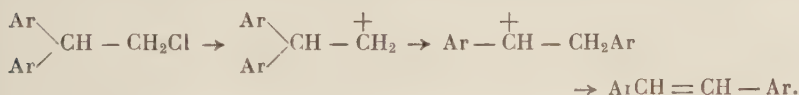
⁽²⁴⁾ Pierre JACQUIGNON, *Thèse d'Université Paris Sc.*, 1951.

— l'acide sulfurique et l'acide acétique (en égales quantités);
 — l'acide sulfurique pur;
 — l'acide sulfurique et l'acide phosphorique (1 : 1);
 — le fluorure de bore en solution acétique ($F_3B, 2CH_3CO_2H$);
 — le fluorure de bore gazeux;
 — le fluorure de bore dans l'acide acétique (2/3) et l'acide sulfurique (1/3).

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'acide sulfurique R. P. pour éviter la sulfonation du noyau, et avec le mélange fluorure de bore en solution acétique et acide sulfurique. Même dans ces deux cas, le rendement ne dépasse pas 20 p. 100.

Il nous a été impossible de séparer le *bis- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) β -chloroéthane* du reste de tétraline et de chloracétal autrement que par distillation sous pression réduite. Les *bis-arylethano* ont en général un chlore très mobile; sous l'action de la potasse alcoolique ou de la pyridine, ou par pyrolyse, ils perdent une molécule de ClH pour donner le dérivé éthylénique correspondant. Aussi au cours de la distillation, nous n'avons pas pu éviter le départ d'une molécule d'hydracide et cette perte de ClH a été accompagnée d'une transposition qui a donné naissance au *bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthylène*.

Ce phénomène pourrait s'expliquer par la formation d'un ion carbonium par départ du Cl ; il y aurait alors réarrangement de la molécule par migration d'un noyau donnant naissance à un second ion carbonium qui par perte d'un H^+ donnerait le *bis-(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthylène*:



Les *bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthylènes* présentent une isomérisie *cis-trans*:



Les deux isomères ne se forment pas en général dans la même réaction.

Nous en avons obtenu un en utilisant comme agent de condensation l'acide sulfurique; il se présente sous forme d'aiguilles qui fondent à 131° (XXVI). L'autre se forme en prenant le mélange acide sulfurique, fluorure de bore dans l'acide acétique comme agent de condensation, on obtient alors des paillettes fondant à 92° (XXVII).

Il s'agit bien de stéréoisomères; en effet l'hydrogénation à froid, en

présence de nickel de Raney montre une absorption qui correspond à une mole d' H_2 par mole de produit et donne dans les deux cas le *bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) éthane* (XXVIII), F : 95° décrit par Colonge et Rochas⁽²⁵⁾ qui l'ont obtenu comme produit secondaire dans la condensation de l'oxyde d'éthylène sur la tétraline en présence de chlorure d'aluminium.

Les *bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) éthylènes* décolorent une solution chloroformique de brome. Nous n'avons cependant pas pu isoler les produits d'addition; Dreyfuss⁽⁵⁾ indique que dans le cas du vératrole, les dérivés bromés sont instables. Ils donnent au tétranitrométhane la réaction caractéristique des doubles liaisons.

Nous avons pu mettre en évidence leur structure symétrique en les coupant par ozonolyse : les deux *bis α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) éthylènes* nous ont donné l'acide (tétrahydro-1-2-3-4) naphthoïque-6 (XXII) déjà obtenu par dégradation de la cétone dérivant du (tétrahydro-1-2-3-4) (α -hydroxy β - β -trichloroéthyl)-6 naphthalène.

III. — *Condensation de l'aminoacétal diéthylique sur la tétraline.* — La condensation de l'aminoacétal diéthylique sur la tétraline se fait à froid, en milieu acétique et sous l'action de l'acide sulfurique, elle donne le *bis α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β -aminoéthane* (XXIX). Il est nécessaire de laisser reposer la réaction pendant 10 jours à 0°, avant d'extraire au chloroforme, pour avoir un rendement de 30 p. 100. Le rendement plutôt faible est dû surtout à la distillation nécessaire pour obtenir l'amine, il y a alors formation de produits de duplication et de résines ; en effet nous obtenons :

a) *L'amine qui passe à 231° sous 2,5 mm* et qui se présente comme une huile très visqueuse, à fluorescence bleue et qui ne cristallise pas. Nous l'avons caractérisée par son chlorhydrate (F : 212°) et son picrate (F : 220°).

b) *Un deuxième produit résineux* passe au dessus de 300°, il cristallise par addition d'éther ; il doit correspondre à un polymère de l'amine, nous n'avons pas pu en déterminer la structure exacte,

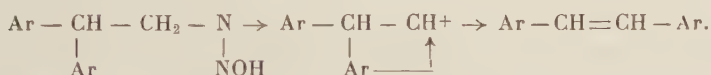
L'emploi de l'acide sulfurique du commerce provoque une sulfonation du noyau ; on obtient un produit soluble dans l'eau acidulée qui commence à se boursoufler sur le bloc maquenne vers 200° et qui fond vers 330°. Il donne avec le chlorure de baryum, un sulfonate de baryum.

En faisant réagir l'anhydride acétique sur le *bis- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β -aminoéthane*, nous avons obtenu le N-acétyl *bis α - α -(tétra-*

(25) COLONGE et ROCHAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 827.

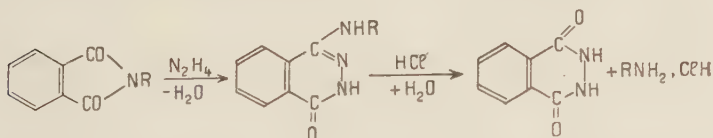
hydro-1 2-3-4 naphthyl-6) β -aminoéthane (XX). Nous avons préparé ce même dérivé par condensation du N-acétyl aminoacétal diéthylique sur la tétraline et les deux procédés nous ont donné le même produit (sublimation vers 270°). Nous avons essayé, sans résultats positifs, de cycliser ce dérivé acylé par action de l'oxychlorure de phosphore, à reflux dans du toluène sec, puis à reflux dans l'oxychlorure de phosphore pur, suivant la méthode de Pictet et Decker (⁹). Nous avons chaque fois récupéré le produit de départ.

Nous avons précisé la structure du *bis*- α α (tétrahydro-1 2 3 4 naphthyl-6) β -aminoéthane en le transformant en *bis*- α - β -(tétrahydro 1-2-3 4 naphthyl-6) éthylène par désamination nitreuse. En effet Jeanne Lévy et Paul Gallais (²⁶) ont montré que la désamination nitreuse par l'acide nitreux des amines du type $(Ar)_2CH-CH_2NH_2$, donnait des composés à fonction éthylénique, au lieu des éthanols attendus, cette formation d'une double liaison étant accompagnée d'une transposition moléculaire semi-pinacolique. Il y a en effet formation du diazoïque instable, suivie d'une élimination d'azote et d'eau sur le même carbone avec migration consécutive du radical aromatique :



Ce phénomène est analogue à celui constaté dans la déchlorhydratation par pyrolyse du *bis*- α - α -(tétrahydro 1-2-3-4 naphthyl-6) β -chloroéthane; nous avons pu ainsi obtenir le *bis*- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthylène (XXVI), F : 131° .

Pour éviter une distillation et essayer d'améliorer le rendement de la réaction, nous avons condensé le phthalimidoacétal diéthylique sur la tétraline par action de l'acide sulfurique, nous avons obtenu, avec un rendement de 50 p. 100, le *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) β -phthalimidoéthane (XXX), F : 138° . Ce dernier a ensuite été transformé par action de l'hydrazine en amine, suivant la réaction :



(²⁶) M^{me} Jeanne LÉVY et Paul GALLAIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 43. 862.

CCl_3CHO), on ajoute peu à peu du chlorure d'aluminium (4 g). On agite mécaniquement à température ambiante pendant 1,30 h, un léger échauffement se produit, on laisse reposer ensuite 2 heures. On verse alors le mélange dans l'eau, on extrait à l'éther et on lave la solution étherée après l'avoir neutralisée au bicarbonate de soude.

On élimine l'éther, puis la tétraline en excès ($\text{Eb}_{30\text{mm}} : 107^\circ$). On distille le résidu sous pression réduite et on obtient :

a) 19 g d'une huile à fluorescence bleue. $\text{Eb}_{1,25\text{mm}} : 166^\circ\text{--}167^\circ$.

b) 9 g d'une huile plus visqueuse, jaune. $\text{Eb}_{1,75\text{mm}} : 230^\circ$.

La fraction (a) est le tétrahydro-1-2-3-4 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-6 naphthalène (XVIII). Il cristallise dans l'éther de pétrole et fond à 77° . Rdt : 52 p. 100 par rapport au chloral.

Anal. ($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{OCl}_3$) : Calc. p. 100 : Cl, 38,13; C, 51,56; H, 4,70. — Tr. : Cl, 38; C, 51,7; H, 4,68.

La fraction (b) est le bis- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β - β - β -trichloroéthane (XIX). F : 114° (dans l'éther de pétrole). Rdt : 26 p. 100.

Anal. ($\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{Cl}_3$) : Calc. p. 100 : Cl, 27,07; C, 67,23; H, 5,90. — Tr. : Cl, 27,3; C, 67; H, 6,2.

II. — *Étude de quelques propriétés chimiques du tétrahydro-1-2-3-4 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-6 naphthalène.* — 1. *Hydrolyse.* — On chauffe à reflux 5,6 g de tétrahydro-1-2-3-4 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl) 6 naphthalène dans 50 cm^3 d'une solution aqueuse de potasse à 30 p. 100. Peu à peu le produit se dissout, le mélange brunit. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau et on extrait une première fois à l'éther. La phase aqueuse est ensuite acidifiée par ClH , un produit visqueux précipite que l'on extrait à l'éther.

a) La première phase étherée, après élimination du solvant, laisse un liquide : l'aldéhyde-tétrahydro-1-2-3-4 naphthoïque-6 (XXI). Rdt : 30 p. 100.

Dinitro-phénylhydrazone. F : 268° .

Anal. ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$) : Calc. p. 100 : C, 60; H, 4,74. — Tr. : C, 59,2; H, 4,85.

b) La deuxième partie donne des cristaux blancs, solubles dans les alcalis, qui purifiés par recristallisation dans le benzène fondent à 129° . L'acide tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6 glycolique (XX) s'obtient avec un rendement de 60 p. 100.

Anal. ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$) : Calc. p. 100 : C, 69,96; H, 6,85. — Tr. : C, 69,56; H, 7.

2. *Oxydation.* — L'oxydation réalisée dans les mêmes conditions que dans le cas des naphtyl trichloroéthanol donne après dégradation de la cétone trichlorée non isolée, dégradation qui a lieu par action de

la potasse à 10 p. 100, l'acide tétrahydro-1-2-3-4 naphthoïque-6 (XXII).
F : 156° : $C_{10}H_{11}CO_2H$.

3. *Action du pentachlorure de phosphore.* — Comme pour les naphtyl trichloroéthanol, on dissout le tétrahydro-1-2-3-4 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-6 naphthalène (5,6 g, 2/100 de mole), dans 10 cm³ de benzène sec et on ajoute la solution à 4,16 g de PCl_5 (2/100 + excès) dans 10 cm³ de benzène sec. On chauffe à reflux pendant 30 minutes. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau, on extrait au benzène et on neutralise par le bicarbonate. Après élimination du benzène, l' α - β - β - β -tétrachloroéthyl-6 (tétrahydro-1-2-3-4) naphthalène (XXIII) cristallise; purifié dans l'éther de pétrole, il fond à 54°.

Anal. ($C_{12}H_{12}Cl_4$) : Calc. p. 100 : Cl, 48. — Tr. : Cl, 47,9.

III. — *Condensation du chloral sur la tétraline en présence d'acide sulfurique et obtention du bis- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β - β - β -trichloroéthane.* — Dans un ballon contenant 100 g de tétraline et 30 g de chloral on ajoute peu à peu 50 cm³ d'oléum à 10 p. 100. L'addition dure environ 2 heures et se fait à température ambiante. Le contenu du ballon se prend peu à peu en masse. On verse ensuite le tout dans l'eau, le produit, d'abord visqueux, durcit rapidement, on le lave à l'eau jusqu'à neutralité, puis on l'abandonne sous alcool pendant 2 jours. Après ce temps, une poudre jaunâtre se forme, on la filtre, l'essore et on la recristallise dans l'éther de pétrole. Le bis- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β - β - β -trichloroéthane fond à 114°.

Anal. ($C_{22}H_{23}Cl_3$) : Calc. p. 100 : Cl, 27,07; C, 67,23; H, 5,90. — Tr. : Cl, 26,5; C, 67; H, 6,36.

DÉCHLORHYDRATATION DU bis- α - α -(TÉTRAHYDRO-1-2-3-4 NAPHTYL-6) β - β - β -TRICHLOROÉTHANE. — On chauffe à reflux, pendant 36 heures, un mélange de 5,2 g de bis- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β - β - β -trichloroéthane, 10 g de potasse et 50 cm³ d'alcool. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans l'eau, on extrait à l'éther. Après élimination du solvant, le résidu cristallise. Purifié dans l'alcool, le bis- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β - β -dichloroéthylène (XXIV) fond à 112°.

Anal. ($C_{22}H_{22}Cl_2$) : Calc. p. 100 : Cl, 19,86; C, 74,01; H, 6,21. — Tr. : Cl, 20; C, 73,7; H, 6,23.

HYDROGÉNATION DU bis- α - α -(TÉTRAHYDRO-1-2-3-4 NAPHTYL-6) β - β -DICHLOROÉTHYLÈNE. — On dissout 1,1 g de ditétralyl dichloroéthylène dans 50 cm³ d'alcool, on ajoute 3 g de potasse et 1 cm³ de nickel de Raney. On hydrogène sous pression, à l'autoclave, pendant 4 heures (P : 50 kg; θ : 90°-95°). Après refroidissement, on filtre pour éliminer le nickel, puis on élimine par distillation les trois quarts de l'alcool. Le

résidu est versé dans l'eau, puis on extrait à l'éther et on lave jusqu'à neutralité. Après évaporation de l'éther, on obtient un liquide visqueux, on le purifie par chromatographie (éluant : benzène).

n : 1,592. C'est le *bis- α - α -(tétrahydro 1-2-3-4 naphtyl-6)éthane* (XXV).

Anal. ($C_{22}H_{26}$) : Calc. p. 100 : C, 91,11; H, 9,04. — Tr. : C, 90,27; H, 8,70.

IV. — Condensation du chloracétal diéthylique sur la tétraline. —

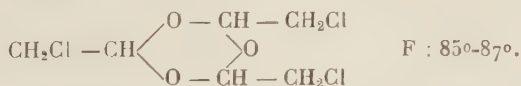
A) PRÉPARATION DU *bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) éthylène*. F : 131° (XXVI). $C_{10}H_{11}CH=CH-C_{10}H_{11}$. — Dans un ballon refroidi extérieurement par un bain de glace et de sel et contenant un mélange de 50 cm³ d'acide acétique glacial, 26,5 g de tétraline (2/10 de mole) et 30,5 g de chloracétal diéthylique fraîchement distillé (plus du double de la quantité théorique), on fait tomber très lentement 150 cm³ d'acide sulfurique pur, en maintenant la température entre 0° et 5°. L'addition dure environ 3 heures. On abandonne ensuite le tout jusqu'au lendemain à température ambiante. On verse alors le produit de la réaction dans de l'eau glacée, une huile se forme, on l'épuise à l'éther, on lave la solution étherée au bicarbonate puis à l'eau et on sèche sur chlorure de calcium. Après élimination de l'éther, on distille sous vide.

Sous une pression de 25 mm, on recueille :

1. Entre 86° et 100°, un mélange de tétraline et de chloracétal (environ la moitié de la quantité initiale).
2. Vers 130°, 2 g d'une huile jaunâtre.
3. Au-dessus de 260°, une huile qui cristallise rapidement. Elle distille accompagnée de vapeurs de ClH , on en recueille 5 g.

Le reste carbonise dans le ballon.

L'huile constituant la fraction (2) cristallise sous forme d'aiguilles dans l'éther de pétrole. F : 85°. L'analyse montre qu'il s'agirait d'un trimère du chloracétaldéhyde ⁽²⁷⁾ provenant d'une polymérisation du chloracétal sous l'action de l'acide sulfurique :



Anal. ($C_6H_9O_3Cl_3$) : Calc. p. 100 : Cl, 45,5; C, 30,7; H, 3,8. — Tr. : Cl, 45,5, C, 30,6; H, 3,95.

La fraction (3), recristallisée dans l'acide acétique, donne des aiguilles jaunâtres de *bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) éthylène* (XXVI). F : 131°.

Anal. ($C_{22}H_{24}$) : Calc. p. 100 : C, 91,74; H, 8,40. — Tr. : C, 91,5; H, 8,4. Masse moléculaire : M : 282 ± 8 (cryoscopie dans le benzène).

(²⁷) NATTERER, *Monatsh. Chem.*, 1882, 3, 446.

B) PRÉPARATION DU *bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) éthylène*. F : 92° (XXVII). — En utilisant, comme agent de condensation, le mélange 2/3 F₃B, 2CH₃CO₂H et 1/3 de SO₃H₂ pur, on obtient, passant au-dessus de 260° sous 25 mm, une huile visqueuse qui cristallise dans l'acide acétique sous forme de paillettes. F : 92°. Quantité obtenue : 4,5 g. L'analyse montre qu'il s'agit d'un isomère du composé précédent.

Anal. (C₂₂H₂₄) : Calc. p. 100 : C, 91,74 ; H, 8,40. — Tr. : C, 91,60 ; H, 8,60.

Hydrogénation des bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) éthylènes. — On met dans un ballon, relié à une fiole jaugée contenant de l'hydrogène, 1 g de l'un ou de l'autre des deux *bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) éthylènes*, 50 cm³ d'alcool absolu et 2 cm² de nickel de Raney. On agite pendant tout le temps de l'absorption qui est très rapide. En 40 minutes, le volume absorbé atteint 95 cm³ (th : 80 cm³). On filtre alors l'alcool, le produit obtenu étant insoluble, on le dissout dans du benzène. Après élimination du solvant le *bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) éthane* cristallise en belles paillettes brillantes. F : 95°. Rdt : 90 o/o (XXVIII).

Ozonolyse des bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl 6) éthylènes. — On fait passer un courant d'ozone dans un tube contenant 0,7 g de *bis-tétralyl éthylène* dissous dans 10 cm³ de chloroforme, on refroidit extérieurement par de la glace. Au bout de 6 heures on arrête la réaction, on verse dans l'eau pour détruire l'ozonide formé. On neutralise de manière à faire passer l'acide en solution par addition de bicarbonate. On décante et on acidifie par ClH la partie aqueuse : l'acide (tétrahydro-1-2-3-4) naphthoïque-6 précipite. F : 149°-150° (XXIX). Rdt : 70 p. 100.

V. — *Condensation de l'aminocétal diéthylique sur la tétraline*. — Dans un ballon contenant 26 g de tétraline (2/10 de mole), 13,3 g d'aminocétal diéthylique distillé (1/10 de mole) dans 60 cm³ d'acide acétique cristallisable, et refroidi extérieurement par un mélange de glace et de sel, on ajoute lentement 100 cm³ d'acide sulfurique concentré et pur. La température est maintenue aux environs de 5° pendant la durée de la réaction. L'addition se fait en 2 heures, on agite encore 1 heure puis on abandonne le mélange à 0° pendant 10 jours.

On verse ensuite le contenu du ballon dans de l'eau glacée additionnée d'ammoniaque, un produit visqueux précipite, on l'extrait au chloroforme, on lave à l'eau et on sèche sur chlorure de calcium.

Après élimination du solvant, on distille sous une pression de 2,5 mm et on obtient :

α) 10 g d'une huile visqueuse, blanche à fluorescence bleue qui distille à 231° ;

b) 6 g d'un produit résineux, qui passe au dessus de 300°, accompagné de fumées.

Le reste se décompose.

La première partie est constituée du *bis* α - α (tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β -aminoéthane (XXIX) (Rdt : 30 p. 100), soluble dans les solvants usuels. Cette amine donne un picrate (dans l'alcool), F : 220° et un chlorhydrate (par dissolution dans du benzène sec et passage d'un courant de ClH gazeux), F : 212°, qui commence à se sublimer vers 200°.

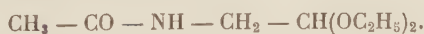
Anal. Picrate ($C_{28}H_{30}O_7N_4$) : Calc. p. 100 : C, 63 ; H, 5,7. — Tr. : C, 63,20 ; H, 5,9.

Chlorhydrate ($C_{22}H_{18}NCl$) : Calc. p. 100 : Cl, 10,4 ; C, 77,2 ; H, 8,2 ; N, 4,1. — Tr. p. 100 : Cl, 10,9 ; C, 77,3 ; H, 8,35 ; N, 4,6.

La deuxième partie cristallise par addition d'éther après dissolution dans le benzène à ébullition, on obtient au refroidissement des aiguilles, F : 215°, dont nous n'avons pas pu déterminer la formule. Il doit s'agir d'un polymère de l'amine.

DÉRIVÉ N-ACYLÉ DU *bis*- α - α (TÉTRAHYDRO-1-2-3-4 NAPHTYL-6) β -AMINO-ÉTHANE (XXX). — On chauffe à reflux pendant 4 heures, un mélange équimoléculaire d'amine et d'anhydride acétique (1,8 g d'amine et 0,6 g d'anhydride acétique) dans 50 cm³ d'acide acétique. On laisse ensuite reposer 2 heures, puis on distille sous pression réduite pour éliminer une partie de l'acide acétique. Un solide blanc précipite ; recristallisé dans l'alcool il donne des aiguilles de N-acétyl *bis*- α α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β -aminoéthane qui se subliment vers 270°.

PRÉPARATION DU N-ACÉTYL *bis*- α - α -(TÉTRAHYDRO-1-2-3-4 NAPHTYL-6) β -AMINOÉTHANE À PARTIR DU N-ACÉTYL AMINOACÉTAL DIÉTHYLIQUE. — L'acétyl aminoacétal a été obtenu par action de l'anhydride acétique (2 moles) sur un mélange d'amine (1 mole) et d'eau, en refroidissant le ballon par un bain de glace. Après repos d'une nuit à 0°, on neutralise la solution par de l'ammoniaque glacée et on distille. On obtient un liquide Eb₂₀ : 145°-146° de formule :



CONDENSATION SUR LA TÉTRALINE. — Dans un ballon contenant 6,8 g de tétraline (5/100 de mole) et 4,5 g d'acétyl aminoacétal (2,5/100 de mole) dans 20 cm³ d'acide acétique cristallisable, on ajoute lentement 25 cm³ d'acide sulfurique concentré pur, en refroidissant le ballon par un mélange de glace et de sel de façon à maintenir la température aux environs de 0°. L'addition dure 1 heure, on agite encore pendant 3 heures, puis on abandonne le mélange à 0° pendant 4 jours. On verse ensuite le contenu du ballon dans de l'eau glacée, on neutralise à

l'ammoniaque, on extrait le produit visqueux formé au chloroforme qu'on lave et sèche. Après élimination du chloroforme, le résidu est additionné d'éthanol, un produit blanc, cristallisé, précipite. Recristallisé dans l'alcool, le N-acétyl *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β -aminoéthane se sublime vers 270° (pas de dépression dans le point de fusion mélangé).

DÉSAMINATION NITREUSE, OBTENTION DU *bis* α - β (TÉTRAHYDRO-1-2-3-4 NAPHTYL-6) ÉTHYLÈNE (XXVI). — On dissout le chlorhydrate (0,35 g) dans un mélange d'eau et d'acide acétique et on ajoute, à froid, 0,07 g de nitrite de soude dissous dans très peu d'eau. On chauffe alors au bain-marie pendant 1 heure, puis on laisse refroidir. On verse ensuite le tout dans l'eau, une huile visqueuse surnage, on l'extrait à l'éther. On lave l'éther avec de la soude diluée et on sèche. Après évaporation de l'éther, il reste un produit visqueux. Purifié par chromatographie (éluant : benzène) il donne des aiguilles de *bis*- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) éthylène, F : 131°.

VI. — **Condensation du phtalimidoacétal diéthylique sur la tétraline.** — Le phtalimidoacétal diéthylique a été obtenu par condensation de l'anhydride phtalique sur l'aminoacétal (mole à mole) dans du toluène sec, suivant la méthode signalée par M. Mansouri (⁸), F : 75°.

CONDENSATION SUR LA TÉTRALINE. — Dans un ballon contenant 26,4 g de tétraline (2/10 de mole), 26,2 g de phtalimidoacétal (1/10 de mole) dans 60 cm³ d'acide acétique cristallisable, on introduit lentement 100 cm³ d'acide sulfurique en 2 heures, en refroidissant par un bain de glace et de sel. On agite encore pendant 1 heure, puis on laisse le tout pendant 4 jours à 0°. On obtient deux couches distinctes. Le mélange est alors versé dans de l'eau glacée et neutralisé par de l'ammoniaque. Un produit précipite, on le filtre, on le lave jusqu'à neutralité et on le sèche. Recristallisé dans l'acide acétique il donne 26 g de *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β -phtalimidoéthane (XXXI), F : 138°. Rdt : 50 p. 100 (C₁₀H₁₁)₂—CH—CH₂—N—(CO)₂C₆H₄.

Anal. (C₃₀H₂₉NO₂) : Calc. p. 100 : C, 82,5; H, 6,65; N, 3,22. — Tr. : C, 81,6; H, 6,85; N, 3,28.

ACTION DE L'HYDRAZINE, PASSAGE A L'AMINE (XXIX). — Le *bis*- α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl 6) β -phtalimidoéthane est traité à ébullition par de l'hydrazine hydratée à 98 p. 100. On chauffe à reflux 9 g de produit, 150 cm³ d'alcool éthylique et 5 g d'hydrazine à 98 p. 100 pendant 3 heures. On laisse ensuite au repos pendant 1 nuit. On élimine ensuite l'excès d'alcool et on reprend par l'acide chlorhydrique dilué. On filtre ensuite le phtalylhydrazide formé. On neutralise le filtrat par de l'ammoniaque pour libérer l'amine, on obtient une huile

visqueuse que l'on extrait au benzène. On sèche la solution benzénique puis on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique, le chlorhydrate précipite, F : 212°.

CHAPITRE III

Étude de la condensation du chloral, du chloracétal diéthylique et de l'aminoacétal diéthylique sur l' α -méthoxy naphthalène.

L' α -méthoxy naphthalène est une matière première intéressante pour de nombreuses synthèses. Le noyau naphthalénique est activé par la présence du groupe négatif —OCH_3 et la position du carbone actif, en 4 par rapport au méthoxy, n'est pas gênée par celui-ci.

I. — *Condensation du chloral sur l' α -méthoxy naphthalène en présence de chlorure d'aluminium.* — Le méthoxy-1 naphthalène se condense facilement sur le chloral en présence de chlorure d'aluminium. En opérant sans solvant, à 10° on obtient comme produit principal le méthoxy-1 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-4 naphthalène (XXXII). F : 167° avec un rendement de 65 p. 100.

En effectuant la condensation dans le cyclohexane, il y a formation du produit de duplication, le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphthyl-4) β - β - β -trichloroéthane (XXXVII), F : 257°, avec un rendement de 70 p. 100. Cette différence de résultats peut s'expliquer par le fait que le carbinol formé, insoluble dans le mélange méthoxy-1 naphthalène, chloral, précipite et est éliminé de la réaction au fur et à mesure de sa formation.

Pour vérifier la structure du méthoxy-1 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-4 naphthalène, nous avons réalisé sa synthèse en condensant le chloral sur le magnésien du bromo-4 méthoxy-1 naphthalène. Nous avons opéré dans le tétrahydrofurane, préférable à l'éther dans ce cas car il diminue notablement la quantité de *bis*- α -(méthoxy 4) naphthyl qui se forme et qui est ainsi réduite à 2 p. 100 au lieu de 10 p. 100. On obtient le carbinol trichloré avec un rendement de 50 p. 100.

Nous l'avons, d'autre part, hydrolysé par la potasse aqueuse (30 p. 100) et nous avons obtenu uniquement l'aldéhyde méthoxy-1 naphthoïque-4 (XXXIII) avec un rendement de 60 p. 100; cet aldéhyde fond à 34°; il avait été déjà obtenu par Gattermann⁽²⁸⁾ par méthylation de l'hydroxy-4 naphthaldéhyde (F : 34°). Nous n'avons pas pu isoler l'acide

(28) GATTERMANN, *Ann. Chem.*, **357**, 365.

alcool qui doit se scinder dès sa formation, même en employant des agents plus doux comme le carbonate de sodium.

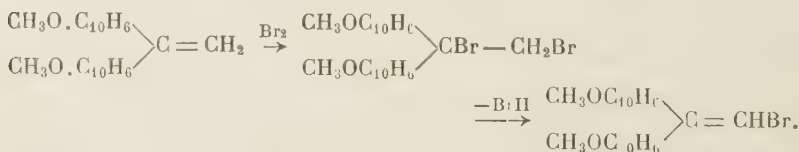
L'action du pentachlorure de phosphore transforme l'alcool en méthoxy-1 (α - β - β - β -tétrachloro) éthyl-4 naphthalène (XXXIV), F : 135° qui, traité par le mélange pyridine-cuivre, donne l' α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β - β -dichloroéthylène (XXXV), F : 59°, avec un rendement de 60 p. 100. Ce dernier hydrogéné sous pression en présence de nickel de Raney s'est transformé en méthoxy-1 éthyl-4 naphthalène (XXXVI), liquide, dont nous avons fait le picrate, F : 112°.

Le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β - β - β -trichloroéthane (XXXVII) est signalé dans la littérature. Miller, Willard et Léon (²³) déclarent l'avoir obtenu mais ne donnent ni préparation précise, ni caractéristiques, ils indiquent simplement l'avoir obtenu à partir du chloral et du méthoxy-1 naphthalène. Par déchlorhydratation du *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β - β - β -trichloroéthane, par action de la potasse alcoolique 30 p. 100 à reflux pendant 36 heures, nous avons obtenu avec un rendement de 65 p. 100 le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β - β -dichloroéthylène (XXXVIII), F : 180°, qui hydrogéné à chaud, sous pression, en présence de nickel de Raney s'est transformé en *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthane (XXXIX), F : 86°.

II. — Condensation du chloracétal diéthylique sur le méthoxy-1 naphthalène. — Le chloracétal diéthylique se condense à froid sur le méthoxy-1 naphthalène, en solution dans l'acide acétique et sous l'action d'un mélange d'acide sulfurique pur et d'acide acétique, pour donner le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -chloroéthane (XL), F : 153°, avec un rendement de 70 p. 100. L'emploi de l'acide sulfurique non dilué conduit à des polymères insolubles.

Le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -chloroéthane possède un chlore mobile, nous avons pu enlever une molécule d'acide chlorhydrique de deux manières et obtenir les *bis*-(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylènes correspondants.

L'action de la potasse alcoolique à 30 p. 100, à reflux, nous a conduits au *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylène (XLI), F : 141°-142°; ce produit décolore une solution chloroformique de brome et fixe la quantité correspondante à deux bromes sur la double liaison, mais perd ensuite 1 molécule de BrH pour donner le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -bromoéthylène, F : 160°, lui-même peu stable :



Ce phénomène a été signalé par Dreyfuss⁽⁵⁾ à propos du *bis*-vératryl éthylène asymétrique.

Le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylène s'hydrogène à froid en présence de nickel de Raney pour donner le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthane (XXXIX), F : 86° déjà obtenu précédemment par hydrogénation du *bis* α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β - β -dichloroéthylène.

D'autre part, il se coupe par oxydation acétochromique en *bis*-(méthoxy-1 naphtyl-4) cétone (LXII), F : 143° (lit. : 142°), obtenue par Gina⁽²⁹⁾ à partir du chlorure d'oxalyle et du méthoxy-1 naphthalène par action du chlorure d'aluminium. Elle nous a permis de vérifier la structure du dérivé éthylénique.

L'action de la pyridine nous a donné le *bis*- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylène (XLIII), F : 221°, suivant le processus déjà décrit à propos du *bis* α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) éthylène; la réaction ne nous donne qu'un des deux stéréoisomères. Il s'hydrogène en *bis*- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthane (XLIV), F : 154°, et par ozonolyse en solution chloroformique se coupe en acide méthoxy-1 naphthoïque-4 (XLV), F : 230°, déjà obtenu par Gattermann⁽³⁰⁾ par oxydation de l'aldéhyde correspondant (F : 230°-232°), montrant ainsi la symétrie de la molécule.

Les *bis*-(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylènes présentent une halochromie dans l'acide sulfurique; la coloration de la solution sulfurique peut être expliquée par la formation d'un ion carbonium :



qu'il n'est pas possible d'isoler.

CONDENSATION DE L'AMINOACÉTAL DIÉTHYLIQUE SUR LE MÉTHOXY-1 NAPHTALÈNE. — La condensation de l'aminoacétal diéthylique sur le méthoxy-1 naphthalène, en milieu acétique sous l'action d'un mélange d'égal volume d'acide sulfurique et d'acide acétique, nous a permis d'obtenir le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -aminoéthane (XLVI), F : 129°. Cette amine donne un chlorhydrate, F : 262° et un picrate, F : 266°, tous deux dans l'acide acétique.

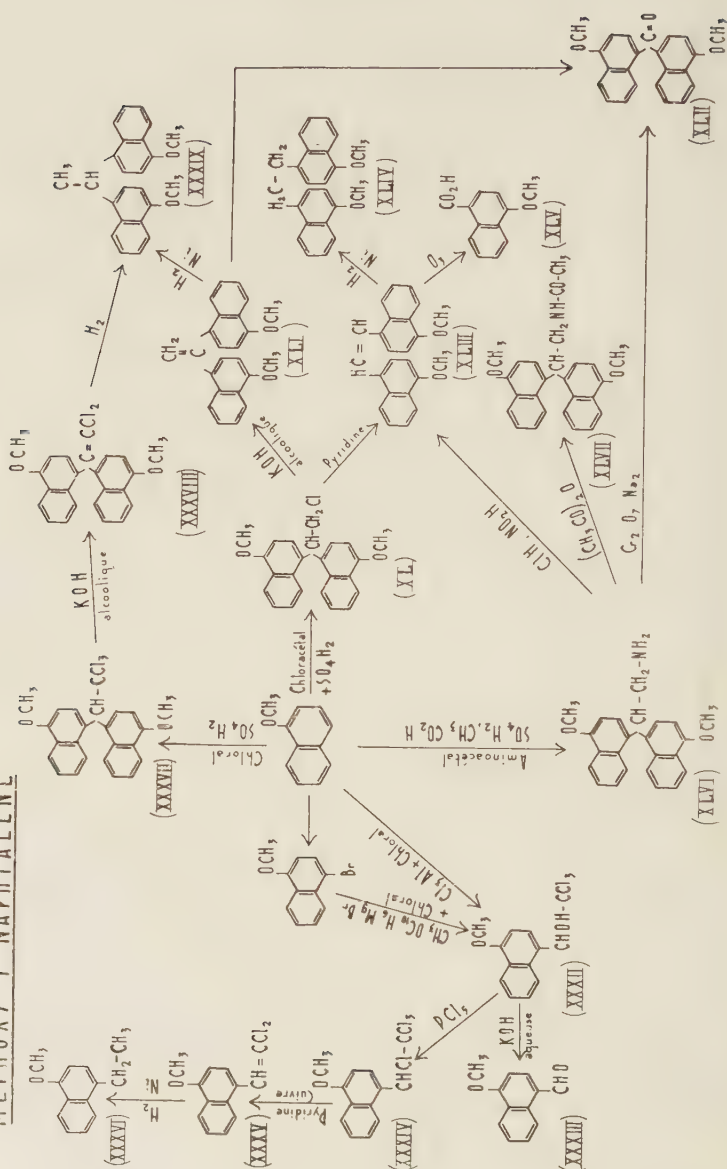
Le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -aminoéthane conduit par condensation avec l'anhydride acétique au N acétyl *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -aminoéthane (XLVII), F : 236°. Ce dérivé N-acylé cristallise d'abord avec une molécule d'acide acétique, il fond dans ce cas à 160°, se solidifie ensuite pour fondre alors à 236°.

En vue de le cycliser, nous avons essayé sur le N-acétyl *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -aminoéthane l'action de plusieurs agents

(29) GINA, Gazz. Chim. Ital., 1917, 47, 1, 54.

(30) GATTERMANN et HESS, Ann. Chem., 1888, 244, 61, 72.

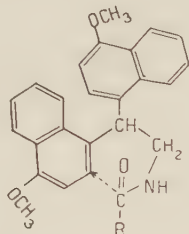
MÉTHOXY-1-NAPHTALÈNE



déshydratants (dérivés du phosphore pentavalent : P_2O_5 , PCl_5 , POCl_3) sans aucun résultat.

Cet insuccès est explicable par le fait que dans le noyau du

méthoxy-1 naphthalène, le substituant négatif — OCH₃ doit inhiber fortement la mobilité de l'hydrogène situé en méta et empêcher ainsi la réaction de cyclisation.



La désamination nitreuse nous a conduits, comme on pouvait le prévoir, au *bis-α-β*-(méthoxy-1 naphthyl-4) éthylène (XLIII) déjà obtenu par déchlorhydratation du *bis-α-α*-(méthoxy-1 naphthyl-4) β-chloroéthane, F : 221°, et l'oxydation acétochromique, à la *bis*-(méthoxy-1 naphthyl 4) cétone (XLII) obtenue aussi précédemment.

Ces deux dérivés nous ont permis de déterminer la structure du *bis-α-α* (méthoxy-1 naphthyl-4) β-aminoéthane.

Partie expérimentale.

1. — Condensation du chloral sur le méthoxy-1 naphthalène. —

1. CONDENSATION EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM ET OBTENTION DU MÉTHOXY-1 (α-HYDROXY β-β-β-TRICHLOROÉTHYL) 4 NAPHTALÈNE (XXXII).

— Dans un ballon contenant 12 g de méthoxy-1 naphthalène et 8 g de chloral (1,5 mole de carbure pour 1 mole d'aldéhyde), on ajoute peu à peu 1 g de chlorure d'aluminium en maintenant la température à 10° par un bain d'eau glacée. L'addition dure 1 heure, la fin de la réaction est marquée par une prise en masse dans le ballon. On verse alors le tout dans l'eau et on extrait au chloroforme; la solution chloroformique, bleue, est lavée et séchée. Après élimination du solvant, le résidu cristallise; on le dissout dans le benzène à chaud et au refroidissement, on obtient 11 g de méthoxy-1-(α hydroxy β-β-β-trichloroéthyl)-4 naphthalène qui fond à 168°. Rdt : 65 p. 100.

Anal. (C₁₃H₁₁O₂Cl₃) : Calc. p. 100 : Cl, 35,3; C, 51,2; H, 3,81. — Tr. : Cl, 34,88; C, 51,19; H, 3,64.

2. CONDENSATION DU CHLORAL SUR LE MAGNÉSIE DU BROMO 4 MÉTHOXY-1 NAPHTALÈNE. — a) *Préparation du bromo-4 méthoxy-1 naphthalène.*

— Suivant la méthode employée par M. et Mme Tréfouël⁽³¹⁾, on chauffe

(31) M. et Mme TRÉFOUËL, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **43**, 454.

20,4 g de méthoxy-1 naphthalène en solution dans 165 g d'acide acétique cristallisable avec 8 cm³ de brome dans 33 cm³ d'acide acétique. La température est maintenue à 80° pendant 1 heure; un violent dégagement d'acide bromhydrique se produit. On abandonne ensuite le mélange à lui-même pendant 2 heures. Puis on verse la solution dans l'eau, une huile se dépose, on l'extrait au chloroforme. Après élimination du solvant, on distille sous 25 mm, 21 g de bromo-4 méthoxy-1 naphthalène passent à 195°-196°. Rdt : 70 p. 100.

b) *Préparation du magnésien*. — On met dans un ballon 2,6 g de magnésium (1/10 de mole + excès) que l'on recouvre de tétrahydrofurane anhydre et on fait tomber, goutte à goutte, 23,7 g de bromo-4 méthoxy-1 naphthalène en solution dans un égal volume de tétrahydrofurane. La réaction est amorcée par 1 goutte de brome. La solution devient bleue à la fin de la réaction.

c) *Condensation avec le chloral*. — Le contenu du ballon est ensuite transvasé dans une ampoule à brome et on l'ajoute peu à peu à une solution de 15 g de chloral (1/10 de mole) dans 50 cm³ de tétrahydrofurane. Le ballon est refroidi extérieurement par un mélange de glace et de sel; on agite mécaniquement pendant 2 heures. On laisse ensuite le mélange reposer pendant 2,30 h, on a alors deux couches. On verse le tout dans de l'eau glacée acidulée, un produit visqueux précipite, on l'extrait au chloroforme, on neutralise et on sèche au sulfate de soude. Après distillation du solvant, le résidu est additionné de méthanol de manière à éliminer l' α di(méthoxy-4) naphtyl qui se forme en faibles proportions, il précipite sous forme de paillettes, F : 251° (lit. : 251°). On chasse ensuite le méthanol, le résidu est dissous à chaud dans le benzène; par refroidissement on obtient 15 g de cristaux blancs, F : 167°-168°, correspondant au méthoxy-1 (α -hydroxy β - β -trichloro-éthyl)-4 naphthalène préparé précédemment (point de fusion du mélange : 167°). Rdt : 50 p. 100.

Anal. (C₁₃H₁₁O₂Cl₃) : Calc. p. 100 : Cl, 34,88; C, 51,19; H, 3,64. — Tr. : Cl, 35; C, 51,1; H, 3,9.

3. ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU MÉTHOXY-1 (α -HYDROXY β - β - β -TRICHLOROÉTHYL)-4 NAPHTALÈNE — a) *Hydrolyse*. — On chauffe à reflux 6,1 g de carbinol trichloré dans 50 cm³ de potasse aqueuse à 30 p. 100 pendant 2 heures. Après refroidissement, on extrait à l'éther, on lave et on sèche. Après élimination du solvant on obtient l'aldéhyde méthoxy-1 naphthoïque-4 avec un rendement de 60 p. 100, F : 34°. Oxime 108° (lit. : 107°-108°) (XXXIII).

Anal. (C₁₂H₁₁NO₂) : Calc. p. 100 : C, 71,7; H, 5,52. — Tr. : C, 71,6; H, 5,8.

b) *Action du pentachlorure de phosphore.* — On traite à ébullition pendant 30 minutes 6,1 g de méthoxy-1 (α hydroxy β - β - β -trichloro-éthyl)-4 naphthalène (2/100 de mole) dans 15 cm³ de benzène sec par 5 g de PCl₅ dans 15 cm³ de benzène sec. Après refroidissement, on verse le mélange dans l'eau, on neutralise au bicarbonate et on extrait au chloroforme. Après élimination du solvant, des cristaux se déposent. Recristallisé dans l'alcool, le méthoxy-1 (α β β - β tétrachloro) éthyl-4 naphthalène (XXXIV) fond à 135°. Quantité obtenue 4,5 g. Rdt : 70 p. 100.

Anal. (C₁₃H₁₀Cl₄O) : Calc. p. 100 : Cl, 43,77. — Tr. : Cl, 43,50.

c) *Déchlorhydratation du méthoxy-1 (α - β - β - β tétrachloro) éthyl-4 naphthalène.* — On chauffe à reflux, pendant 10 minutes, 7 g de méthoxy-1 (α - β - β - β -tétrachloro) éthyl-4 naphthalène, 2,5 g de cuivre et 100 cm³ de pyridine. Après refroidissement, on laisse le mélange à 0° pendant une nuit. On filtre le lendemain pour éliminer les cristaux de complexe Cl₂Cu-pyridine qui se sont formés. Après acidification du filtrat par l'acide chlorhydrique, on extrait au benzène et on lave jusqu'à neutralité. Après élimination du solvant, le résidu cristallise en parallélipèdes, solubles dans la plupart des solvants. Après purification par chromatographie (éluant : benzène) on obtient 3,4 g d' α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β β dichloroéthylène, F : 59° (XXXV) qui ne fixe pas le brome mais donne la réaction des doubles liaisons au tétranitro méthane.

Anal. (C₁₃H₁₁Cl₂O) : Calc. p. 100 : Cl, 28,03; C, 61,71; H, 3,98. — Tr. : Cl, 27,9; C, 62,00; H, 4.

d) *Hydrogénation du méthoxy-1 naphtyl-4 β - β -dichloroéthylène.* — L'hydrogénation se fait sous pression (P : 50 kg, θ : 85°-90°). On traite pendant 3 heures 1 g de produit dans 50 cm³ d'alcool et 4 g de potasse, le tout en présence de 2 cm³ de nickel de Raney. Après refroidissement, on filtre l'alcool, pour éliminer le nickel, et on élimine le solvant. On verse ensuite dans l'eau et on extrait à l'éther. Après évaporation de l'éther, on purifie le résidu par chromatographie (éluant : benzène). Le méthoxy-1 éthyl-4 naphthalène (XXXVI) est un liquide jaune.

$n_D^{20} = 1,606$. Picrate, F : 112°.

Anal. (C₁₃H₁₄O) : Calc. p. 100 : C, 83,87; H, 7,53. — Tr. : C, 83,94; H, 7,59.

4. CONDENSATION EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM DANS LE CYCLO-HEXANE ET OBTENTION DU bis- α - α -(MÉTHOXY-1 NAPHTYL-4) β - β - β -TRICHLORO-ÉTHANE (XXXVII). — On introduit peu à peu 1,5 g de chlorure d'aluminium sublimé dans un mélange de 15,8 g de méthoxy-1 naphthalène (1/10 de mole), de 14,7 g de chloral anhydre (1,10 de mole) et de 50 cm³

de cyclohexane sec. L'addition de chlorure d'aluminium dure 1,30 h et se fait à température ambiante. La solution devient rose puis se trouble, un nuage blanc se forme. On laisse reposer 3 heures, un solide blanc se dépose. On verse ensuite le produit de la réaction dans l'eau, on neutralise au bicarbonate et on extrait au chloroforme. On élimine le chloroforme, le résidu cristallise, insoluble dans l'éther de pétrole et dans le méthanol, on le dissout à chaud dans le benzène. Il se dépose par refroidissement de beaux cristaux de *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β - β - β trichloroéthane*. F : 257°. Quantité obtenue ; 16 g. Rdt : 70 p. 100.

Anal. ($C_{24}H_{19}Cl_3O_2$) : Calc. p. 100 : Cl, 23,9 ; C, 64,8 ; H, 4,30. — Tr. : Cl, 24,2 ; C, 65,1 ; H, 4,40.

Déchlorhydratation du bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β - β - β -trichloroéthane. — L'action de la potasse alcoolique à 30 p. 100 pendant 36 heures à ébullition conduit au *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β - β -dichloroéthylène* (XXXVIII) par départ d'une molécule de ClH. Recristallisé dans l'alcool il fond à 180°. Rdt : 66 p. 100.

Anal. ($C_{24}H_{18}Cl_2O_2$) : Calc. p. 100 : Cl, 17,35 ; C, 70,41 ; H, 4,40. — Tr. : Cl, 18 ; C, 70,1 ; H, 4,58.

Hydrogénation du bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β - β -dichloroéthylène. — On hydrogène, sous une pression de 50 kg et une température de 130°, 2 g de produit en solution dans 100 cm³ d'éthanol en présence de 6,5 g de potasse et 2 cm³ de nickel de Raney. Après refroidissement, on filtre l'alcool et on en élimine une partie. On verse le reste dans l'eau, des cristaux se forment, filtrés et recristallisés dans l'alcool, ils fondent à 86°. Le *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthane* s'obtient avec un rendement de 80 p. 100 (XXXIX).

Anal. ($C_{24}H_{22}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 84,28 ; H, 6,48. — Tr. : C, 83,80 ; H, 6,59.

II — *Condensation du chloracétal diéthylique sur le méthoxy-1 naphthalène.* — MODE OPÉRATOIRE. — On refroidit un mélange de 23,7 g de méthoxy-1 naphthalène (15/100 de mole), 11 g de chloracétal (7/100 de mole), fraîchement distillé et 50 cm³ d'acide acétique cristallisable, et on ajoute lentement un mélange d'égal volume d'acide sulfurique pur et d'acide acétique cristallisable (en tout 30 cm³) en maintenant la température aux environs de 0°. L'addition dure 3 heures, le mélange se prend en masse dans le ballon et se colore en rose. On laisse reposer le tout jusqu'au lendemain et on verse le produit de la réaction dans de l'eau glacée. Un précipité se forme, on l'essore et le lave soigneusement à l'eau, puis on le laisse sécher à l'air jusqu'au lendemain. Il est soluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme. Recristallisé dans l'éthanol, il donne de belles aiguilles de *bis- α - α -(méthoxy-1*

naphtyl-4) β -chloroéthane (XL), F : 153°. Quantité obtenue : 19 g. Rdt : 70 p. 100.

Anal. ($C_{24}H_{21}ClO_2$) : Calc. p. 100 : Cl, 9,45; C, 76,5; H, 5,70. — Tr. : Cl, 9,85; C, 76,8; H, 5,65.

Bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4)éthylène (XLI). — On chauffe à reflux, pendant 9 heures, 3 g de *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -chloroéthane*, 15 g de potasse, dans 50 cm³ d'alcool éthylique. Tout se dissout à chaud. Au refroidissement, une précipitation se produit; on verse le tout dans l'eau, on extrait au chloroforme, on lave et on sèche la solution chloroformique.

Après élimination du solvant, on obtient des cristaux qui, recristallisés dans l'acide acétique donnent des paillettes. F : 141°-142°. Quantité obtenue : 2,1 g. Rdt : 80 p. 100. Elles colorent en bleu l'acide sulfurique.

Anal. ($C_{24}H_{20}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 84,78; H, 5,93. — Tr. : C, 84,64; H, 6,01.

FIXATION DU BROME. — On dissout 1 g du produit précédent dans 25 cm³ de chloroforme et on ajoute goutte à goutte une solution de 0,15 g de brome dans 10 cm³ de chloroforme. Le mélange devient vert, on voit alors apparaître un dégagement de BrH. On élimine le solvant, le résidu marron, recristallisé dans l'acide acétique, donne des cristaux jaunâtres de *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -bromoéthylène*. F : 160° ($CH_3OC_{10}H_6$) C = CHBr.

Anal. ($C_{24}H_{19}O_2Br$) : Calc. p. 100 : C, 68,79; H, 4,57. — Tr. : C, 67,91; H, 4,19.

Bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4)éthane (XXXIX). — L'hydrogénation à froid du produit se fait en suspension dans l'alcool absolu et en présence de nickel de Raney. L'absorption d'hydrogène se fait très rapidement. Après filtration et évaporation de l'alcool, on obtient quantitativement le *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthane*. F : 86°.

Anal. ($C_{24}H_{22}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 84,28; H, 6,48. — Tr. : C, 84,07; H, 6,71.

Bis-(méthoxy-1 naphtyl-4) cétone (XLII). — On chauffe à reflux pendant 2 heures, 1 g de *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylène*, 3 g de bichromate de sodium dans 25 cm³ d'acide acétique cristallisable. La solution devient rapidement homogène et noire. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans l'eau, un précipité se forme. On le filtre, le lave et le sèche. Après recristallisation dans l'alcool on obtient quantitativement la *bis-(méthoxy-1 naphtyl-4) cétone*. F : 143°. Elle donne une coloration rouge dans l'acide sulfurique.

Anal. ($C_{23}H_{18}O_3$) : Calc. p. 100 : C, 80,77; H, 5,31. — Tr. : C, 80,85; H, 5,53.

Bis- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylène (XLIII). — On chauffe à reflux pendant 10 heures 3 g de *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -chloroéthane* dans 50 cm³ de pyridine anhydre. La solution jaunit et devient rapidement homogène. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau, on acidifie par addition d'acide chlorhydrique de manière à transformer la pyridine en chlorhydrate soluble dans l'eau, et on extrait au chloroforme. La solution chloroformique est lavée à l'eau bicarbonatée et séchée; elle présente une belle fluorescence violette. Après élimination du chloroforme, le résidu cristallise. On le dissout dans l'acide acétique bouillant et au refroidissement le *bis- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylène* cristallise en belles aiguilles. F : 221°. Il donne une coloration rouge dans l'acide sulfurique.

Anal. (C₂₄H₂₀O₂) : Calc. p. 100 : C, 84,78; H, 5,93. — Tr. : C, 85,0; H, 5,94.

Bis- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthane (XLIV). — L'hydrogénation du dérivé éthylénique se fait à froid en solution dans le dioxane et en présence de nickel de Raney (0,6 g de produit dans 50 cm³ de dioxane anhydre). L'absorption d'hydrogène est très rapide. Après filtration pour éliminer le nickel et évaporation du solvant on obtient quantitativement le *bis- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthane*, qui recristallisé dans l'alcool donne des aiguilles fondant à 154°.

Anal. (C₂₄H₂₂O₂) : Calc. p. 100 : C, 84,28; H, 6,48. — Tr. : C, 84,54; H, 6,64.

Acide méthoxy-1 naphthoïque-4 (XLV). — On dissout 1 g de *bis- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylène* dans 10 cm³ de chloroforme et on fait passer un courant d'ozone dans la solution pendant 6 heures en refroidissant extérieurement. On hydrolyse ensuite pour détruire l'ozonide formé et on ajoute de la soude à 10 p. 100 jusqu'à réaction alcaline. On décante alors le chloroforme et on acidifie la partie aqueuse par de l'acide chlorhydrique. Un précipité floconneux apparaît, on l'extrait à l'éther. Après évaporation du solvant on obtient des cristaux d'acide méthoxy-1 naphthoïque-4. Après recristallisation dans l'alcool il fond à 230°.

Anal. : (C₁₂H₁₀O₃) : Calc. p. 100 : C, 71,35; H, 4,99. — Tr. : C, 70,88; H, 5,15.

III. — *Condensation de l'aminocétal diéthylique sur le méthoxy-1 naphthalène*. — MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon contenant 20 g de méthoxy-1 naphthalène et 50 cm³ d'acide acétique cristallisable, on ajoute après refroidissement 8,3 g d'aminocétal (2 moles de méthoxy-1 naphthalène pour 1 d'aminocétal). En maintenant la température entre 0° et 3° par un bain de glace et de sel, on introduit lentement un mélange équimoléculaire d'acide sulfurique concentré pur et d'acide acétique

cristallisable (en tout 40 cm³). L'addition dure 2 heures, le mélange devient très visqueux, on agite encore 1 heure. On laisse ensuite reposer le tout jusqu'au lendemain à température ambiante.

On verse alors le produit de la réaction dans de l'eau glacée additionnée d'ammoniaque, un précipité apparaît, on le filtre sur bûchner, on le lave à l'eau puis on le dissout dans le chloroforme. On lave la solution chloroformique jusqu'à neutralité, puis on la sèche sur chlorure de calcium. On élimine le solvant par distillation, le résidu donne des cristaux entourés de résine. On dissout le tout dans le toluène à ébullition, au refroidissement des aiguilles de *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -aminoéthane* (XLVI) se déposent. F : 129°. Quantité obtenue : 14 g. Rdt : 60 p. 100.

Si on recristallise l'amine dans le méthanol, on obtient un produit fondant à 170° et qui est en réalité un acétate d'amine.

Anal. : Amine (C₂₃H₂₃O₂N) : Calc. p. 100 : C, 80,5 ; H, 6,45. — Tr. : C, 8 ; H 6,70

Acétate d'amine (C₂₅H₂₇O₄N) : Calc. p. 100 : C, 74,88 ; H, 6,53. — Tr. : C, 74,63 ; H, 6,67.

CHLORHYDRATE. — On dissout l'amine dans l'acide acétique et on fait passer dans la solution un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Un précipité apparaît sous forme d'aiguilles brillantes. F : 262°.

PICRATE. — On l'obtient aussi dans l'acide acétique. Il donne d'abord un dérivé ayant fixé 2 molécules d'acide picrique et qui se présente sous forme de cristaux rouges, brillants. Par recristallisation dans l'alcool on obtient un monopicrate, jaune orangé, qui fond à 266°.

Anal. (C₃₀H₂₆N₄O₉) : Calc. p. 100 : C, 61,48 ; H, 4,47. — Tr. : C, 61,38 ; H, 4,60.

DÉRIVÉ N-ACYLÉ DU *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -aminoéthane* (XLVII). — On chauffe à reflux pendant 45 minutes un mélange de 4 g de *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -aminoéthane*, de 10 cm³ d'anhydride acétique et de 10 cm³ d'acide acétique cristallisable. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau, un précipité se forme. On le filtre et on le lave jusqu'à neutralité ; on le dissout ensuite dans de l'éthanol chaud et on le traite au noir végétal. Au refroidissement, de belles aiguilles de N-acétyl *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -aminoéthane* précipitent ; quantité obtenue : 3,5 g. Rdt : 85 p. 100. Ce dérivé N-acylé cristallise avec une molécule d'acide acétique, il fond à 160°, après fusion il se resolidifie et fond alors à 236° après avoir perdu l'acide acétique.

Anal. : a) (CH₃OC₁₀H₆)₂CH — CH₂NHCOCH₃, CH₃CO₂H (C₂₈H₂₉NO₅) : Calc. p. 100 : C, 73,26 ; H, 6,37. — Tr. : C, 73,55 ; H, 6,28.

b) Après fusion (C₂₆H₂₅NO₃) : Calc. p. 100 : C, 78,26 ; H, 6,32. — Tr. : C, 78,16 ; H, 6,5.

Bis- α - β -(méthoxy-1 naphthyl-4) éthylène (XLIII). — Nous l'avons obtenu par désamination nitreuse de l'amine.

A 2 g de chlorhydrate de l'amine dans 5 cm³ d'eau et 10 cm³ d'acide acétique, on ajoute peu à peu, à froid, 0,7 g de nitrite de sodium dissous dans 3 cm³ d'eau. L'addition dure 1/4 d'heure. Il y a dès le début une prise en masse, le mélange jaunit et des vapeurs nitreuses se dégagent. On chauffe ensuite 1 heure au bain-marie, tout se dissout et devient noir. Après refroidissement, on verse le mélange dans l'eau, on extrait au chloroforme, on lave à la soude diluée puis on sèche. Après élimination du solvant, on obtient un produit résineux. Purifié par chromatographie (éluant : benzène), il donne des aiguilles qui, recristallisées dans l'acide acétique, fondent à 221°. On obtient 1,5 g de *bis- α - β -(méthoxy-1 naphthyl-4) éthylène*. Rdt : 85 p. 100.

Bis-(méthoxy-1 naphthyl-4) cétone (XLII). — On chauffe à reflux pendant 2 heures, 4 g de *bis- α - α -(méthoxy-1 naphthyl-4) β -aminoéthane* dans 40 cm³ d'acide acétique cristallisable avec 15 g de bichromate de sodium. On laisse ensuite reposer jusqu'au lendemain à température ambiante. On verse ensuite dans de l'eau glacée le contenu du ballon, une résine noire précipite, on l'extrait au benzène et on neutralise la solution benzénique par de la soude diluée. L'élimination du benzène donne un produit résineux qui purifié par chromatographie (éluant : benzène) conduit à des paillettes ; recristallisée dans l'alcool, la *bis-(méthoxy-1 naphthyl 4) cétone* fond à 142°. Elle donne une coloration rouge dans l'acide sulfurique. Quantité obtenue : 2,7 g. Rdt : 70 p. 100.

CHAPITRE IV

Étude de la condensation du chloral et du chloracétal diéthylique sur le méthoxy-2 naphthalène.

I — *Condensation du chloral sur le méthoxy-2 naphthalène.* — Le méthoxy-2 naphthalène est d'un emploi plus difficile que son isomère ; en effet il a une tendance à se résinifier et étant solide, il nécessite l'emploi d'un solvant dans les réactions.

Contrairement à son isomère, le méthoxy-2 naphthalène ne se prête pas dans de bonnes conditions à la condensation directe avec le chloral. En opérant successivement dans l'éther de pétrole, le cyclohexane, le tétrahydrofuranne, nous n'avons, en aucun cas, obtenu le carbinol trichloré attendu. A froid, nous avons récupéré le produit initial, à chaud le chlorure d'aluminium réagit sur le méthoxy-2 naphthalène, le déméthyle et donne des résines par formation de polynaphtols.

Nous avons cependant effectué la synthèse du méthoxy-2 (α hydroxy β - β - β -trichloro éthyl)-1 naphthalène (XLVIII) en condensant le magnésien du bromo-1 méthoxy-2 naphthalène sur le chloral. Le magnésien se fait uniquement à ébullition dans le tétrahydrofurane et il faut diluer suffisamment le milieu réactionnel pour éviter la précipitation du magnésien formé, ce qui aurait pour effet d'arrêter la réaction; ce magnésien réagit ensuite à froid sur le chloral et donne le carbinol trichloré avec un rendement de 40 p. 100. Il fond à 116°.

Sa structure a été vérifiée comme dans les autres cas par l'hydrolyse et la chloruration.

L'hydrolyse par la potasse aqueuse à 30 p. 100, ou par le carbonate de potassium, nous donne uniquement l'aldéhyde méthoxy 2 naphtoïque-1 (XLIX), F : 83°, déjà préparé par Barger-Starling ⁽³²⁾ par méthylation de l'aldéhyde oxy-2 naphtoïque 1, mais pas d'acide alcool; celui ci doit se scinder au fur et à mesure de sa formation, l'aldéhyde étant obtenu avec un rendement quantitatif. Le pentachlorure de phosphore nous permet d'avoir le méthoxy 2 (α - β β - β -tétrachloroéthyl)-1 naphthalène (L), F : 112°. Déchlorhydraté par le mélange pyridine-cuivre, il donne l' α -(méthoxy-2 naphtyl-1) β - β -dichloroéthylène (LI), F : 61°-62°, avec un rendement de 50 p. 100. Ce dernier ne fixe pas le brome mais donne la réaction caractéristique des doubles liaisons au tétranitrométhane. Il s'hydrogène sous pression en présence de nickel de Raney (P : 50 kg, θ : 90°) et donne le méthoxy-2 éthyl-1 naphthalène (LII), liquide visqueux dont nous avons fait le picrate (F : 121°).

Nous avons cherché à obtenir le *bis*- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) β - β - β -trichloroéthane suivant les méthodes habituelles, mais le chlorure d'aluminium ne donne aucun résultat et l'acide sulfurique donne des résines. M. S. Karrasch et J. Porsche ⁽³³⁾ déclarent avoir obtenu le *bis*- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) β - β - β -trichloroéthane à partir du chloral et du méthoxy-2 naphthalène mais ne donnent aucune précision à ce sujet.

Elbs ⁽¹⁵⁾ a condensé l'ester éthylique du β -naphtol sur le chloral dans l'acide acétique et sous l'action de l'acide sulfurique, nous n'avons pas pu appliquer cette réaction au méthoxy-2 naphthalène qui est resté inattaqué.

En solution dans le chloroforme et sous l'action de l'acide sulfurique concentré, nous avons pu obtenir un produit résineux, F : 240°, très difficile à purifier même par chromatographie, et qui correspondrait au *bis*- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) β - β - β -trichloronaphthalène. Des essais successifs de déchlorhydratation par la potasse alcoolique ont conduit à des résines.

⁽³²⁾ BARGER-STARLING, *Soc.*, **99**, 2031.

⁽³³⁾ M. S. KARRASCH et J. PORSCHE, *J. Org. Chem.*, 1936, **1**, 265.

II. — **Condensation du chloracétal diéthylique sur le méthoxy-2 naphthalène.** — Le chloracétal diéthylique réagit sur 2 molécules de méthoxy-2 naphthalène pour donner le *bis- α - α -(méthoxy-2 naphthyl-1) β -chloroéthane*. F : 156° (LIV). L'agent de condensation est un mélange équimoléculaire d'acide sulfurique concentré et d'acide acétique cristallisable, mais la température est plus élevée que dans les cas précédents, elle doit être comprise entre 5° et 10°. Au-dessous de 5°, la condensation se fait très mal, au-dessus de 10°, la résinification du produit conduit à des polymères insolubles. Le *bis- α - α -(méthoxy-2 naphthyl-1) β -chloroéthane* obtenu présente de grandes différences avec son isomère : l' *α - α -(méthoxy-1 naphthyl-4) β -chloroéthane*. Pour le déchlorhydrater, l'emploi de la potasse alcoolique 30 p. 100 s'est avéré impossible; on obtient une résine qu'on n'arrive pas à purifier même par chromatographie; nous avons donc employé le carbonate de sodium en solution alcoolique et nous avons obtenu le *bis α - α -(méthoxy-2 naphthyl-1) éthylène* (LVII), F : 130°, avec un rendement de 60 p. 100. De plus, la pyridine, à reflux, ne provoque pas une transposition, comme on pouvait s'y attendre, mais donne le même dérivé éthylénique asymétrique que précédemment, quel que soit le temps de chauffage.

Par pyrolyse, nous avons pu cependant avoir le *bis- α - β -(méthoxy-2 naphthyl-1) éthylène* (LV), F : 145°. La distillation sous pression réduite a provoqué une déchlorhydratation accompagnée d'une transposition de la molécule suivant le processus déjà décrit. Cook et Downer⁽³⁴⁾ ont préparé les 2 isomères *cis* et *trans* du *bis- α - β -(méthoxy-2 naphthyl-1) éthylène*. L'un fond à 145°, l'autre à 220°. Le premier a été obtenu à partir du méthoxy 2 chlorométhyl-1 naphthalène par action du nitrate d'argent.

Le *bis α - β -(méthoxy-2 naphthyl-1) éthylène* s'hydrogène facilement à froid pour donner le *bis- α - β -(méthoxy 2 naphthyl-1) éthane*, F : 164°-165° (LVI).

Les deux *bis*-(méthoxy-2 naphthyl-1) éthylènes présentent une halochromie dans l'acide sulfurique concentré par formation d'ion carboonium.

Le *bis α - α -(méthoxy-2 naphthyl-1) éthylène* ne s'hydrogène pas à température ambiante, en présence de nickel de Raney; des essais ont été faits avec plusieurs solvants : éthanol, benzène, dioxane. La présence des méthoxy en ortho doit créer un empêchement stérique. Sous pression (P : 80 kg, θ : 80°) nous obtenons un produit très hydrogéné qui doit correspondre à une hydrogénation partielle des noyaux.

Le *bis- α - α -(méthoxy-2 naphthyl-1) éthylène* s'est comporté d'une façon inattendue vis-à-vis de l'oxydation. Le mélange acétochromique nous a donné, au lieu de la *bis*-(méthoxy-2 naphthyl-1) cétone, un produit beau-

(34) COOK, DOWNER et HORNUNG, *J. Chem. Soc.*, 1941, 502-506.

coup plus oxygéné et qui présente les caractères d'une quinone. Nous pensons avoir obtenu une méthoxy-2' naphtyl-1' naphtoquinone 2- x cétone (XLVIII) (x pouvant être la position 6) par oxydation simultanée de la double liaison éthylénique et du noyau, et cela quelles que soient la concentration du mélange acétochromique et la durée de la réaction ; le rendement de la réaction est de 50 p. 100. Ce produit se présente sous la forme d'aiguilles rouges, brillantes, fondant à 233°. Comme les naphtoquinones, il donne une coloration verte dans l'acide sulfurique concentré. L'oxime (par le chlorhydrate ou le sulfate d'hydroxylamine) et la quinoxaline (avec l'orthophénylène diamine) ne se forment pas. Le spectre infra-rouge montre l'absorption à 1 662 cm^{-1} signalée par Mlle Josien ⁽³⁵⁾ comme caractéristique du groupement $\text{C}=\text{O}$, cétonique et naphtoquinonique. Le dosage de méthoxy indique la présence d'un méthoxy (théorie 10 p. 100, trouvé 12 p. 100) et la masse moléculaire donne une valeur comprise entre 354 et 340.

La littérature signale l'obtention de naphtoquinones par oxydation chromique des naphtols. O. Miller ⁽³⁶⁾ obtient la naphtoquinone-1-2 par oxydation de l' α -naphtol.

Nous avons traité le méthoxy-2 naphtalène par le mélange acétochromique et nous l'avons transformé partiellement en méthoxy-2 naphtoquinone-1-4, F : 180° (lit. : 180°) obtenue par Bradley, Robinson ⁽³⁷⁾ par oxydation chromique de l'acétamido-1 amino-4 méthoxy-2 naphtalène.

La naphtoquinone (méthoxy-2' naphtyl-1') cétone s'hydrogène sous l'action de l'hydruure double de lithium et d'aluminium et donne une hydroquinone, soluble dans les alcalis, qui s'oxyde très rapidement à l'air pour redonner la quinone initiale.

Par hydrogénation à froid en présence de nickel de Raney, on obtient un produit légèrement rose, soluble dans les alcalis et correspondant au (méthoxy-2' naphtyl-1') (hydroxy-2- x naphtyl-1) carbinol, F : 294° (LIX). Son spectre d'absorption en infra-rouge ne présente plus de bande vers 1 660 cm^{-1} mais une vers 3 300, caractéristique de la fonction OH.

L'hydrogénation sous pression (P : 80 kg, θ : 80°) sature le noyau quinonique et donne le décahydro dihydroxy-2- x naphtyl-1) (méthoxy-2' naphtyl-1') carbinol, F : 169°-170°, insoluble dans les alcalis, ce qui indiquerait une saturation totale du noyau et la transformation des groupements phénols en alcools secondaires.

Nous nous proposons de réaliser par la suite la synthèse de cette quinone et d'en étudier le comportement chimique.

⁽³⁵⁾ M.-L. JOSIEN et M. FUSON, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 389.

⁽³⁶⁾ O. MILLER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1881, **14**, 1600.

⁽³⁷⁾ BRADLEY et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1934, **145**, 1484.

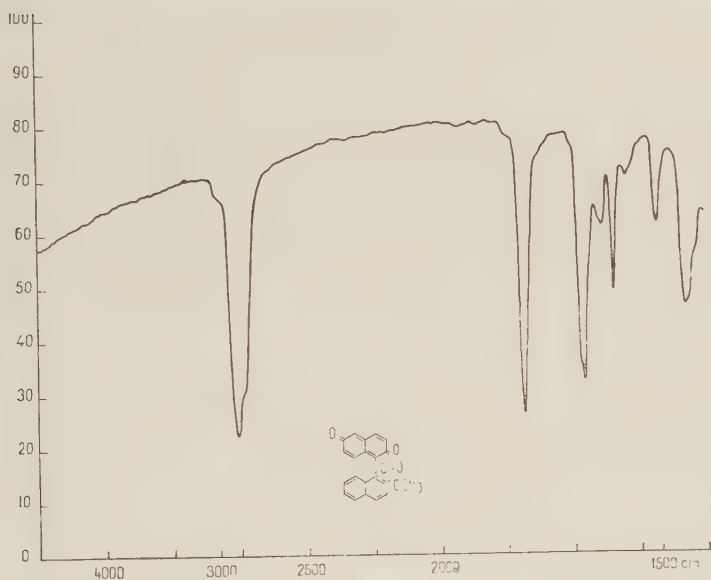


Fig. 1.

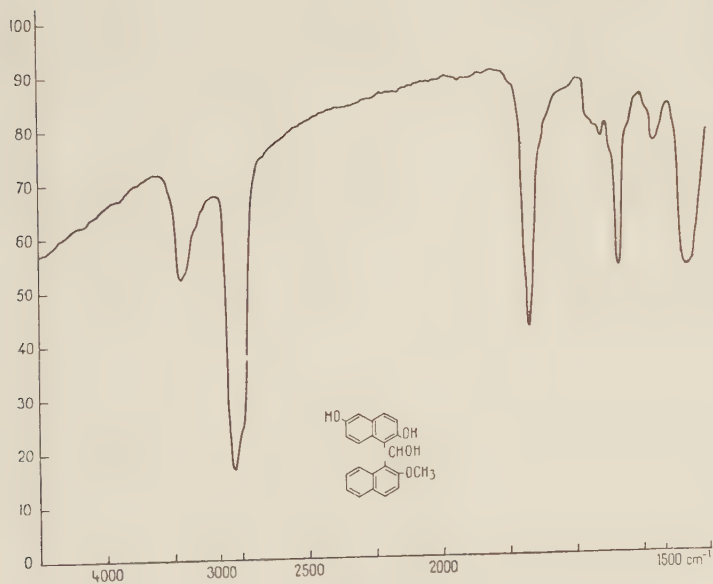


Fig. 2.

Partie expérimentale.

I. — Condensation du chloral sur le magnésien du bromo-1 méthoxy-2 naphthalène. — 1. PRÉPARATION DU BROMO-1 MÉTHOXY-2 NAPHTALÈNE. — On l'obtient en versant dans un mélange de 79 g de méthoxy-2 naphthalène (1/2 mole) dans 250 cm³ d'acide acétique cristallisable, une demi-molécule de brome (80 g) dissoute dans 250 cm³ d'acide acétique. On opère sans précautions particulières à température ambiante. Après un repos de 12 heures, on filtre, on lave à l'eau puis à la soude diluée (10 p. 100) le précipité formé. On recristallise dans l'éthanol et on obtient 110 g de lamelles blanches, F : 84°-85° (lit. : 84°) (38).

2. PRÉPARATION DU MAGNÉSIEEN. — On fait tomber, goutte à goutte, dans un ballon contenant 2,6 g de magnésium (1/10 de mole + excès) recouvert de tétrahydrofuranne, 23,7 g de bromo-1 méthoxy-2 naphthalène (1/10 de mole) dans 150 cm³ de tétrahydrofuranne. On amorce la réaction par une goutte de brome et on chauffe pendant la durée de l'addition. Si le magnésien précipite, on ajoute du tétrahydrofuranne pour opérer en milieu homogène.

3. CONDENSATION AVEC LE CHLORAL. — Après refroidissement, on transvase le contenu du ballon et on l'ajoute peu à peu à une solution de 15 g de chloral anhydre (1/10 de mole) dans 50 cm³ de tétrahydrofuranne. La température est maintenue aux environs de 0° pendant la durée de l'opération, on agite pendant 2 heures. On laisse ensuite reposer le mélange pendant 2,30 h à la température ambiante. On décompose le dérivé magnésien en le versant sur de la glace, on neutralise la magnésie formée par une solution d'acide acétique à 10 p. 100 et on extrait au chloroforme; après élimination du solvant on transvase le résidu dans un cristalliseur, des cristaux entourés de résine se forment, on les lave avec de l'éthanol, on filtre et on les recristallise dans l'éther de pétrole. On obtient ainsi 12 g de méthoxy-2 (α -hydroxy β - β -trichloroéthyl)-1 naphthalène (XLVIII), F : 116°. Rdt : 40 p. 100.

Anal. (C₁₃H₁₁Cl₃O₂) Calc. p. 100 : Cl, 34,88; C, 51,19; H, 3,64. — Tr. : Cl, 35,11; C, 50,51; H, 3,78.

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU MÉTHOXY-2 (α -HYDROXY β - β -TRICHLOROÉTHYL)-1 NAPHTALÈNE. — a) *Hydrolyse.* — Réalisée par la potasse à 30 p. 100, elle donne l'aldéhyde méthoxy-2 naphthoïque-1 (XLIX) avec un rendement quantitatif. Recristallisé dans l'alcool, l'aldéhyde se présente sous forme d'aiguilles jaunes fondant à 83°. Oxime, F : 154° (lit. : 154°-155°).

(38) AUTENRIETH et MUHLINGHAUS, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1906, **39**, 4104.

Anal. ($C_{12}H_{10}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 77,5; H, 5,33. — Tr. : C, 77,10; H, 5,68.

b) *Action du pentachlorure de phosphore.* — On traite à ébullition pendant 30 minutes, 6,1 g de méthoxy-2 (α hydroxy β - β - β trichloroéthyl)-1 naphtalène (2/100 de mole) dans 15 cm³ de benzène sec, par 5 g de pentachlorure de phosphore dans 15 cm³ de benzène sec. Après refroidissement, on verse le mélange dans l'eau, on neutralise au bicarbonate et on extrait au chloroforme. Après élimination du solvant, on obtient des cristaux de méthoxy-2 (α - β - β - β -tétrachloroéthyl)-1 naphtalène (L) qui recristallisés dans l'alcool fondent à 112°. Rdt : 60 p. 100.

Anal. ($C_{13}H_{10}Cl_4O$) : Calc. p. 100 : Cl, 43,77. — Tr. : Cl, 44.

c) *Déchlorhydratation du méthoxy-2 (α - β - β β -tétrachloroéthyl)-1 naphtalène.* — Par action du mélange pyridine-cuivre (méthode déjà décrite) on obtient l' α -(méthoxy-2 naphtyl-1) β - β -dichloroéthylène (LI) qui, recristallisé dans l'éther de pétrole, fond à 61°-62°. Rdt : 50 p. 100.

Anal. ($C_{13}H_{10}Cl_2O$) : Calc. p. 100 : Cl, 28,03; C, 61,71; H, 3,98. — Tr. Cl, 28,2; C, 61,88; H, 4.

d) *Méthoxy-2 éthyl-1 naphtalène (LII).* — L' α -(méthoxy-2 naphtyl-1) β β -dichloroéthylène s'hydrogène sous pression (P : 50 kg, θ : 90°) en présence de nickel de Raney. La réaction dure 4 heures, après refroidissement, on filtre l'alcool; après évaporation du solvant, on obtient le méthoxy-2 éthyl-1 naphtalène. C'est un liquide visqueux, à fluorescence bleue, que l'on purifie par chromatographie (éluant : benzène).

Indice_D²⁰ : 1,607; picrate, F : 121°.

Anal. ($C_{13}H_{14}O$) : Calc. p. 100 : C, 83,87; H, 7,53. — Tr. : C, 83,84; H, 7,20.

e) *Acétate du méthoxy-2 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-1 naphtalène (LIII).* — On chauffe à reflux, pendant 2 heures, un mélange de 3 g (1/10 de mole) de carbinol trichloré, et 10,2 g (1/2 mole) d'anhydride acétique. Le mélange devient noir; on laisse refroidir et on verse le tout dans l'eau. On chauffe ensuite au bain-marie pendant 30 minutes pour détruire l'anhydride. Au refroidissement un produit précipite, on le dissout dans l'alcool, on traite la solution au noir végétal. Par élimination de l'alcool, on obtient des cristaux. Le dérivé acétylé, recristallisé dans l'éther de pétrole, donne des touffes blanches, F : 91°.

II. — *Condensation du chloral sur le méthoxy-2 naphtalène en présence d'acide sulfurique.* — Dans un ballon contenant 15,8 g de méthoxy-2 naphtalène (1/10 de mole) et 7,5 g de chloral (1/20 de mole)

dans 50 g de chloroforme, on ajoute peu à peu 15 cm³ d'oléum à 10 p. 100 en maintenant la température aux environs de 10° par un bain d'eau glacée. L'addition dure 3 heures. La solution devient verte, puis se transforme en une résine noire. On verse le tout dans l'eau glacée, l'ensemble visqueux se solidifie peu à peu et donne un produit brun qu'on lave à l'eau jusqu'à neutralité. On abandonne alors le solide sous alcool pendant 2 jours, au bout de ce laps de temps, on obtient une poudre blanche soluble dans le benzène et dans l'acétone. Une purification par chromatographie (éluant : benzène) donne un produit amorphe, F : 240°, avec décomposition, qu'on ne peut recristalliser. Il correspondrait au *bis- α - α -(méthoxy-2 naphthyl-1) β - β -tri-chloroéthane*.

Anal. (C₂₄H₁₉O₂Cl₃) : Calc. p. 100 : Cl, 23 g ; C, 64,8 ; H, 4,30. — Tr. : Cl, 24,5 ; C, 64,14 ; H, 4,22.

III. — *Condensation du chloracétal diéthylique sur le méthoxy-2 naphthalène*. — 1. MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon contenant 15,8 g de méthoxy 2 naphthalène (1 10 de mole) dans 50 cm³ d'acide acétique cristallisable, on ajoute 8 g de chloracétal diéthylique distillé (1/20 de mole). On refroidit le mélange par un bain de glace et on ajoute un mélange équimoléculaire d'acide sulfurique pur et d'acide acétique (en tout 25 cm³) en maintenant la température entre 5° et 10°. L'addition dure 2 heures, on poursuit l'agitation à froid pendant encore 1 heure, le mélange prend l'aspect d'une gelée blanche. On laisse ensuite reposer le tout jusqu'au lendemain, on verse alors le produit de la réaction dans de l'eau glacée. Un produit précipite, on le filtre sur büchner, on le lave puis on le dissout dans du benzène. On lave alors la solution benzénique jusqu'à neutralité puis on la sèche rapidement sur sulfate de soude. On élimine le benzène par distillation sous pression réduite, le résidu cristallise. Après recristallisation dans l'éther, on obtient 10 g de *bis- α - α -(méthoxy-2 naphthyl-1) β -chloroéthane* (LIV), F : 156°. Rdt : 55 p. 100.

Anal. (C₂₄H₂₁ClO₂) : Calc. p. 100 : Cl, 9,45 ; C, 76,5 ; H, 5,70. — Tr. : Cl, 9,35 ; C, 76,72 ; H, 5,80.

2. *Bis- α - β -(MÉTHOXY-2 NAPHTYL-1) ÉTHYLÈNE* (LV). — Par pyrolyse du produit précédent ; on distille le *bis- α - α -(méthoxy-2 naphthyl-1) β -chloroéthane* sous pression réduite. Accompagné de vapeurs de ClH, un produit rouge, visqueux, passe à 335°-340° sous 20 mm. Par addition d'éther, des cristaux jaunes précipitent. On les filtre, puis on les recristallise dans l'éther de pétrole (Eb : 70°-100°). On obtient au refroidissement des aiguilles jaunâtres, fluorescentes, de *bis- α - β -(méthoxy-2 naphthyl-1) éthylène*. F : 145°. Dans l'acide sulfurique, ce dernier donne une coloration rouge à fluorescence verte.

Anal. ($C_{24}H_{20}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 84,78 ; H, 5,93. — Tr. : C, 85,21 ; H, 6,19.

3. *Bis- α - β* (MÉTHOXY-2 NAPHTYL-1) ÉTHANE (LVI). — On hydrogène à température ambiante, en présence de nickel de Raney, le *bis- α - β* -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène en solution dans du dioxane anhydre. On obtient avec un rendement quantitatif le *bis- α - β* -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthane. F : 165°-166° (Recristallisation dans l'éther de pétrole : 70°-100°).

Anal. ($C_{24}H_{22}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 84,28 ; H, 6,48. — Tr. : C, 84,49 ; H, 6,73.

4. *Bis- α - α* -(MÉTHOXY-2 NAPHTYL-1) ÉTHYLÈNE (LVII). — On chauffe à reflux pendant 6 heures un mélange de 3,5 g de *bis- α - α* -(méthoxy-2 naphtyl-1) β -chloroéthane et de 7 g de carbonate de sodium dans 50 cm³ d'alcool. Le carbonate reste en suspension pendant toute la durée de la réaction par agitation mécanique. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau et on extrait au benzène. On lave la solution benzénique, on la sèche sur sulfate de soude et on élimine le solvant sous pression réduite. Le résidu cristallise. Purifié dans l'alcool, le *bis- α - α* -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène fond à 129°-130°. Quantité obtenue : 1,3 g. Rdt : 60 p. 100. Il donne une coloration jaune dans l'acide sulfurique et décolore une solution chloroformique de brome.

Anal. ($C_{24}H_{20}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 84,78 ; H, 5,93. — Tr. : C, 84,74 ; H, 5,80.

5. DÉCHLORHYDRATATION PAR LA PYRIDINE. — On chauffe à reflux pendant 15 heures 2 g de *bis- α - α* (méthoxy-2 naphtyl-1) β -chloroéthane dans 50 cm³ de pyridine anhydre. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans l'eau, on acidifie par ClH pour éliminer la pyridine sous forme de chlorhydrate de pyridine soluble dans l'eau, et on extrait au benzène. Après élimination du benzène on obtient un produit résineux que l'on purifie par chromatographie (éluant : benzène). On obtient alors une huile visqueuse qui cristallise après dissolution dans de l'alcool chaud. Au refroidissement, on obtient des cristaux blancs de *bis- α - α* -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène. F : 130°.

6. OXYDATION DU *bis- α - α* -(MÉTHOXY-2 NAPHTYL-1) ÉTHYLÈNE. — On chauffe à reflux, pendant 2 heures, 0,6 g de *bis- α - α* -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène, 2 g de bichromate de sodium et 15 cm³ d'acide acétique. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau, un produit rouge précipite, on le filtre, on le lave à l'eau et on l'essore. Par recristallisation dans l'acide acétique, on obtient 0,3 g d'aiguilles rouges (LVIII), F : 233°, de naphtoquinone (méthoxy-2' naphtyl-1') cétone.

Anal. ($C_{22}H_{14}O_4$) : Calc. p. 100 : C, 77,26; H, 4,13. — Tr. : C, 77,20; H, 4,04.

Masse moléculaire dans le benzène : $M : 347 \pm 7$.

Dosage de méthoxy : OCH_3 : 12 p. 100 (th. : 10 p. 100).

7. HYDROGÉNATION DE LA QUINONE. — a) *A température ambiante.*

— En présence de nickel de Raney et dans l'alcool, le produit en suspension se dissout et la solution devient incolore. L'absorption est très rapide. On filtre ensuite et on élimine l'alcool sous pression réduite. Le résidu cristallise; purifié dans le benzène, le (méthoxy-2' naphthyl-1') (hydroxy-2 α naphthyl-1) carbinol (LIX) fond à 294°. Il est soluble dans les alcalis.

Anal. ($C_{22}H_{18}O_4$) : Calc. p. 100 : C, 76,36; H, 5,24. — Tr. : C, 76,50; H, 5,06.

b) *Sous pression.* — En présence de nickel de Raney, dans l'alcool, à une température de 80° et sous une pression de 80 kg, la réaction dure 5 heures. Après refroidissement, on filtre l'alcool qu'on élimine sous pression réduite. Le résidu cristallise et donne des aiguilles qui recristallisées dans l'alcool, fondent à 169°-170°. Le (décahydro-dihydroxy-2- α naphthyl-1) (méthoxy-2' naphthyl-1') carbinol est insoluble dans les alcalis.

Anal. ($C_{22}H_{26}O_4$) : Calc. p. 100 : C, 74,56; H, 7,39. — Tr. : C, 74,38; H, 7,22.

CONCLUSIONS

Ce travail nous a permis de voir que :

1° L'action du chloral sur le naphtalène conduit aux naphthyl-trichloro-éthanol : $C_{10}H_7 - CHOH - CCl_3$.

2° La réaction appliquée à la tétraline et aux méthoxy naphthalènes montre, comme dans le cas du benzène, que l'introduction du groupe-ment $-CHOH - CCl_3$ sur le noyau naphthalénique est une réaction générale.

3° Tous les alcools trichlorés obtenus donnent par action des alcalis l'acide alcool qui se scinde partiellement ou totalement en aldéhyde et chloroforme.

4° Après les avoir transformés en tétrachloroéthyl naphthalènes par action du pentachlorure de phosphore, on peut obtenir les éthyl naphthalènes correspondants.

5° Une réaction secondaire peu courante est observée dans le comportement du magnésien du β -bromonaphtalène vis-à-vis du chloral. Elle mériterait une étude poussée par la suite.

6° Le chloracétal diéthylique se condense sur les noyaux naphthaléniques substitués ou partiellement hydrogénés, en donnant les *bis- α - α -naphtyl β chloroéthanes* correspondants qui, par déchlorhydratation, permettent d'obtenir les dinaphtyl éthylènes symétriques et asymétriques.

7° L'aminoacétal diéthylique se condense aussi dans des conditions analogues pour donner les *bis- α - α -naphtyl β -amino éthanes* substitués qui, par désamination nitreuse, conduisent aux *bis- α - β -naphtyl éthylènes*.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Action du bioxyde de chlore
sur les composés organiques.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 2 décembre 1957.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

